CHIMIA

Redaktor / Rédacteur / Redattore / Editor:
Prof. Dr. H. Nitschmann
Institut für organische Chemie
Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9
Tel. 031 237715

Redaktionskommission
Comité de Rédaction
Comitato di Redazione
Editorial Board:

Prof. Dr. H. Ammann, Fribourg
Prof. Dr. C. Boissonnas, Neuchâtel
Prof. Dr. L. Chardonnens, Fribourg
Prof. Dr. E. Cherbuliez, Genève
Prof. Dr. W. Feitknecht, Bern
Dr A. Geiger, Zürich/Winterthur
Prof. Dr. C. Grob, Basel
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

Alle Zuschriften an die Redaktion sind erbeten an das Redaktionssekretariat
Address for correspondence to the Editorial Staff:
Jurablickstraße 63, CH-3028 Spiegel/Bern
Tel. 031 532424

Verlag, Herstellung, Versand
Publishers, Production, Distributors:
Sauerländer AG, 5001 Aarau (Switzerland)
Tel. 064 221264
Die *Chimia* erscheint am 15. jedes Monats
Monthly issues
Jahresabonnement / Annual subscription:
Schweiz / Switzerland sFr. 41.–
Ausland / Foreign Countries sFr. 44.–
Einzelheft / Single issue: sFr. 4.50
Für Verbandsmitglieder ist der Abonnementspreis im Mitgliederbeitrag inbegriffen

Inserate / Advertising
Alleinige Anzeigenannahme
Mosse-Annoncen AG, 8023 Zürich
4001 Basel, Tel. 051 473400

Chimia Vol. 24-1970

Herausgeber: Schweizerischer Chemiker-Verband
Edition: Association Suisse des Chimistes
Edizione: Associazione Svizzera dei Chimici
Edition: Swiss Chemists' Association

Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes / Secretary of the Swiss Chemists' Association:
Falkenstraße 12, 8008 Zürich
Tel. 051 329069

Copyright by Schweizerischer Chemiker-Verband
Der Abdruck von Autorzusammenfassungen ist gestattet
Authors' summaries may be reprinted

Sauerländer AG, Aarau

Originalarbeiten / Liste des publications originales

	Heft Fasc.	Seite Page
Allmann R.: Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2]^{x+}$	3	99
Balsenc L. / R. Beeler / W. Hærdi: Contribution à l'étude de la séparation et du dosage de traces d'hafnium dans le scandium	12	420
Bessière-Chrétien Y. / J. P. Marion: Isomérisation et oxydation du *trans*-phyténal	8	306
Birr E. J.: Der Wirkungsmechanismus von Antischleiermitteln und Emulsionsstabilisatoren	4	125
Bloch H.: Gedanken zur schweizerischen Wissenschaftspolitik	9	321
Bourne J. R.: Der neue Studienplan der ETH Zürich in Chemie-Ingenieur-Wesen	7	253
Boustany K.: Chemistry of Sulfur Compounds, VII: A Novel Method for the Preparation of *n*-Thio-Secondary Amines	11	396
Bühler H. / G. Anderegg: Metallkomplexe mit α,ω-Bis(2-pyridyl)-alkanen	12	433
Bürger H. / H.-J. Neese: Dialkylamido-Verbindungen des Titans	6	209
Dent Glasser L. S. / R. Giovanoli: A New Kind of Hydroxoaluminate Anion	9	344
Dreiding A. S.: Probleme der Chemieausbildung an der Hochschule	7	246
Dubsky G. J. / K. S. Boustany / A. Jacot-Guillarmod: Etudes sur les composés organométalliques, VI: Action d'organomagnésiens sur le tétrabutoxytitane	1	17
Eichenberger W. / E. C. Grob: Enzymatische Acylierung von Sterin-^{14}C-Glucosid durch ein lösliches Enzym aus Karotten	11	394
Erni F. / J. T. Clerc: Anwendung von Computern bei der Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit Hilfe spektroskopischer Methoden	11	388
Fallab S.: Reaktivität von Koordinationsverbindungen, XXI: Zur Reversibilität der Bindung von molekularem Sauerstoff an Kobalt(II)-Chelate	2	76
Fiat A.-M. / Ch. Alais / J. Jollès: Further Data on the Specificity of Rennin: The Rennin Sensitive Sequence of Sheep $\varkappa$-Casein	6	220
Gäumann T. / O. Piringer / A. Weber: Quantitative gas-chromatographische Analyse der Wasserstoffisotopen H_2, HD, D_2 auf geätztem Glas	3	112
Giovanoli R. / E. Stähli: Oxide und Oxidhydroxide des drei- und vierwertigen Mangans	2	49
Grauer R.: Feste Korrosionsprodukte als permeationsselektive Membranen	7	269
Grob K.: Gegenwärtiger Stand und Zukunftsprobleme des Mittelschulchemieunterrichtes	7	264
Guillemin M. / F. Sollberger / J.-G. Fernandez-Garcia / J.-F. Reber / Ch.-G. Boissonnas: Etude de l'image latente par autoradiographie	12	436
Günter A. / A. Zuberbühler: Autoxidation von Cu^I-Komplexen, V: Eine kinetische Methode zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der 1:1-Kupfer(I)-Komplexe mit Acetonitril und mit Chlorid	9	340
Günter J. R. / H. R. Oswald: Elektroneninduzierte topotaktische Zersetzungsreaktionen anorganischer Verbindungen	12	421
Hansen H.-J. / H. Schmid: Aromatische sigmatropische H-Verschiebungen und Claisen-Umlagerungen	3	89
Hauenstein P. / F. Siegfried: Die Ausbildung zum Chemiker HTL am Technikum beider Basel	10	363
Hirsch B. / E. Förster: Neues Verfahren zur Darstellung α-substituierter Pyrazolon-(5)-trimethinoxonole	4	146
Hubbell D. O. / P. Rys: Asymmetric Hydrogenation of Ketones. An Example of Rate-Dependent Specificity	12	442

	Heft Fasc.	Seite Page
Jefford C.W.: The Addition of Halocarbenes to Bridged Bicyclic Olefins	10	357
Jefford C.W./U. Burger: Beugungseffekte in gespannten Cyclohexanderivaten	11	385
Jenny W./J. Reiner: Birch-Reduktion von [2.2]Paracyclophan	2	69
Katritzky A.R.: The Prototropic Tautomerism of Heteroaromatic Compounds	4	134
Knutti R./R.E. Bühler: On-Line-Computer-Betriebssystem für ein niederauflösendes Massenspektrometer	12	437
Krause A./E. Kostrzewa: Über die Wirkung von Al^{3+}-Ionen auf die Struktur der bei der Luftoxydation des Eisen-II-Carbonats entstehenden Eisen-III-Hydroxide	6	221
Kühne H.: Die Ausbildung zum Chemiker an der Höheren Technischen Lehranstalt (HTL)	7	257
Kunz F.J./P. Margaretha/O.E. Polansky: Stabile organische elektrisch-neutrale Lewis-Säuren	5	165
Lehmkuhl H.: Komplexe von Organoaluminium mit elektronenaffinen Kohlenwasserstoffen	5	182
Lüthi M.: 50 Jahre Schweizerischer Chemiker-Verband	8	281
Manukian B.K./H. Lichti: Über Strukturaufklärung von Pigmentfarbstoffen mit kombinierter Spektroskopie	1	1
Manukian B.K./A. Mangini: Chinophthalone	9	328
Marion J.P./Y. Bessière-Chrétien: Réactions de type «Claisen» avec le phytol et l'isophytol	2	72
Markus R.L.: Thermographic Monitoring of Fractionation in Liquid-Solid Chromatography. Identification of Organic Additives in Lubrication Mineral Oils	10	371
Marty W./G. Schwarzenbach: Synthese von Heterozyklen in der Ligandsphäre von Metallionen	12	431
Meyer zu Reckendorf W.: Di- und Polyaminozucker, XIII: Synthese der 2,3,4,6-Tetra-amino-2,3,4,6-tetradesoxy-D-galaktose	1	16
Neuenschwander M./R. Kyburz/R. Iseli: Eine neue Fulvensynthese	9	342
Paulsen H.: Acyloxonium-Ion-Umlagerungen an Polyol- und Monosaccharid-Systemen	8	290
Pollak A./B. Stanovnik/M. Tišler: Über die Struktur der Pyrimido(1,2-b)-pyridazinone	12	418
Rhyner P./H.H. Bosshard: Ausbildungsprobleme und Berufsanforderungen	7	237
Schenck G.O./G. Schade: Photosensibilisierte O_2-Übertragung in Gegenwart oder mittels β-Carotin unter Ausschluß von Singulett-Sauerstoff?	1	13
Schneider C.H./A.L. de Weck: Antigenfunktion und Molekularstruktur	1	10
Scholer R.P./W. Simon: Antibiotika-Membranelektrode zur selektiven Erfassung von Ammoniumionenaktivitäten	10	372
Screttas C.G./J.F. Estham/C.W. Kamienski: Selective Side Chain Lithiation of Toluene and Methylpyridines	3	109
Spiteller G. und M.: Abbaureaktionen mit Elektronen	8	298
Tabacchi R./A. Jacot-Guillarmod: Etudes sur les composés organométalliques, VII: Etude spectrométrique de quelques complexes tétraorganotitaniques	7	271
Treibs W.: En-Synthesen (substituierende Additionen) mit Cyansäureester, Isocyansäureestern und Chinonen an nichtbenzoiden Aromaten und Heterozyklen	12	440
Tunaboylu K./G. Schwarzenbach: Die Löslichkeit von Indiumsulfid	12	424
Waldmeier P./H. Sigel: Katalytische Aktivität verschiedener Metallion-Phthalocyanintetrasulfonate bei der Disproportionierung von H_2O_2	5	195
Wenk F./G. Anderegg: Thermodynamische Untersuchungen von Metallkomplexen mit Pyridinliganden	12	427
Wüthrich K.: Studien der räumlichen Struktur von Proteinmolekülen mit magnetischer Kernresonanzspektroskopie	12	409
Ziegler E.: Zur Chemie der Ketene	2	62

Autorenverzeichnis / Table des auteurs

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

A

Acker L. B 520, 522
Acklin W. V 449
Adams R.N. B 233
Alais C. 220
Allinger N. L. B 231
Allmann R. 99
Altona C. B 230
Ambühl H. C 201
Amrein W. V 28
Anderegg G. 431, 436; V 446, 447
Anderson D.M.W. B 318
Anderson J. J. B 120
Anker P. V 19
Ankier S. I. B 355
Anner G. V 23
Anselme J.-P. B 407
Arigoni D. B 230; V 33, 449
Artho A. V 20
Arthur J. C. B 354
Asahina M. B 318
Atkinson D. E. N 463

B

Baizer M. M. B 120, 317
Balli H. V 26
Balsenc L. 421; N 83
Barchewitz P. B 383
Barlet R. B 121
Barrow G. M. B 123
Bartos J. B 316
Basolo F. B 87
Battersby A. R. B 407
Becke-Goehring M. B 233
Beeler R. 421
Behrens D. B 206
Belcher R. B 318
Bencze W. L. B 355
Bennett T. P. B 463
Bentley F. F. B 407
Berger J.-A. B 316
Bergner K.-G. B 280
Berlin K. D. B 230
Berner H. V 453
Berner-Fenz L. V 453
Berner R. V 21
Bessière-Chrétien Y. 75, 309
Biedermann R. V 20
Bigley D. B. B 382
Bikales N. M. B 119, 234
Birr E. J. 125
Biter E. E. B 463
Blackburn G. M. B 230
Blattmann P. V 449
Bloch H. 321; M 203, 227, 349
Blumenthal G. B 383
Blumstein A. B 354
Bobbitt J. M. B 407
Boissonnas C.-G. 437; V 32, 448
Bonting, B 463
Borbély F. V 398
Borrell P. B 123
Boßhard H. H. 237
Bossy J. M. V 30
Bourne J. R. 253
Boustany K. 397
Boustany K. S. 18
Bovay E. V 398
Brandt H. B 354
Braun A. M. V 148
Breiter M. W. B 86
Briegleb G. B 318
Brotherton R. J. B 317
Brouwer, B 463
Brun P. B 316
Brunner M. B 354
Bühler H. 436; V 447
Bühler R.E. 440; V 30, 448, 454
Burger U. 385
Bürger H. 209
Burmeister J. L. B 87
Burnett G. M. B 123
Burton M. B 354
Butler G. B. B 317
Buys H. R. B 230

C

Caldwell, B 463
Canterford J. H. B 86
Caplan, B 463
Capon B. B 120
Cavill G. W. K. B 407
Chaigneau M. B 316
Chapman, B 463
Charton M. B 407
Chen J.C.Y. B 354
Chia H. L. V 24
Christen H. R. B 206
Christen P. V 200
Christensen, B 463
Churchill M. R. B 464
Claudel B. B 463
Clerc J. T. 388
Cohen J. S. B 230
Colton R. B 86
Condon, B 383
Corbridge D.E.C. B 230
Cosandey M. V 30
Coscia C. J. B 407
Cotton F. A. B 464
Coucouvanis D. B 464
Coulson C. A. B 121
Cramer F. B 123

D

Daepp H. U. N 352
Dahlquist, B 231
Dahn H. N 161
D'Alelio G. F. B 318
Daniel R. V 20
Davis A. B 318
Dean J.A. B 120
Dehlinger U. B 232
Dehnicke K. V 151
Delman A. D. B 318
Deno, B 463
Dent Glasser L. S. 345
Depezay J.-C. B 123
De Puy C. H. V 275
Dickson F.N. B 407
Diemair W. B 280
Dobler M. V 22
Dorfner K. B 464
Draeger M. B 233
Dreiding A. S. 246; V 23, 35
Dryhurst G. B 318
Dub M. B 279
Dubler E. V 445
Dubs P. V 34
Dubsky G.J. 18
Dunitz J. D. V 22
Dünkelberg E. A. M 204
Durst T. B 120
Dürsteler-Meier A. V 33
Dyroff D. R. B 87

E

Ebel H. F. B 206
Edwards O. E. B 407
Eichenberger W. 396; V 36
Eirich F. B 406
Eliel E. L. B 230
Els H. V 451
Elslager E. F. B 355
Elston M. B 407
L'Eplattenier F. V 151
Ermer O. V 22
Erni F. 388
Eschenmoser A. V 34
Escher F. V 399
Essig, B 463
Estham J. F. 111
Ettre L. S. B 316, 318
Eugster C. H. B 231

F

Fallab S. 77
Felner I. V 23
Fendler E. J. B 317
Fendler J. H. B 317
Fernandez-Garcia J.-G. 437; V 32, 448
Feuer H. B 124
Fiat A.-M. 220
Ficini Jaqueline, B 123
Fieser L. F. B 231
Fieser Mary, B 231
Finch, B 317
Finch A. B 407
Fluck E. B 87
Foerst W. B 383
Forsén, B 407
Förster E. 148
Förster T. V 312
Fowler W. F. jr. B 232
Franck W. B 231
Frey G. V 19
Frey-Wyßling A. B 231
Friedman, B 463
Frisch H.L. B 354
Fry, B 463
Funk W. V 454
Fürst A. V 451

G

Galvin J. P. V 39
Gamsjäger H. V 32
Gander F. B 280
Ganter C. V 27, 456
Gardner, B 317
Garland P. B. B 463
Garratt P. J. B 120
Gates P. N. B 407
Gäumann T. 113
Gautier J. A. B 316
Gawalek G. B 123
Gaylord N. G. B 119, 234
Geier G. V 79
Geiger R. V 37
Gelbard G. V 35
Gerritsen T. B 232
Ghosh A. V 27
Giovanoli R. 49, 345
Göhr H. B 317
Gössinger E. V 453
Götschi E. V 34
Graf F. V 448
Graf W. V 453
Grauer R. 271; V 311
Grayson M. B 230

Greville G. D. B 463
Grieder A. V 25
Griffith E. J. B 230
Grob E. C. 396; V 36
Grob K. 264
Gschwind K. H. V 30
Guilbaut G. G. B 232
Guillemin M. 437; V 32, 448
Günter A. 342
Günter J.R. 424; V 445
Günther H. V 399
Gutmannsbauer H. N 201; V 376

H

Haan E. J. de, B 463
Häberli G. N 352
Habermehl G. V 113
Hærdi W. 421; N 83
Haldenwanger H.H.M. B 463
Ham G. E. B 232
Hanna S. B. V 23
Hansen H.-J. 89
Harada K. B 407
Haralambof V. V 30
Hauenstein P. 363
Hauffe K. V 114
Hauth H. V 78
Havinga E. B 230, 231
Hawley D. M. V 22
Haydon, B 463
Headridge J. B. B 231
Hecker E. V 150
Heimann W. B 280
Heinzelmann W. V 36
Helin A. F. B 232
Heller J. V 35
Henrici-Olivé Gisela, B 121
Herrmann C. N 352
Herzog G.W. B 123
Heß R. B 355
Hesse M. V 21, 450
Hirsch B. 148
Hoesch L. V 23
Höhener A. V 31
Hubbell D.O. 444; V 458
Hug W. V 37
Hulstkamp J. V 400
Hummel K. B 280
Husmann W. B 233

I

Ikan V. R. B 230
Imhof R. V 453
Iseli R. 344
Iselin E. B 280

J

Jackman L. M. B 86
Jacot-Guillarmod A. 18, 272; C 459
Jaenicke W. B 317
Jakubke H.D. B 318
James B. D. B 464
Jefford C. W. 357, 385
Jeger O. V 27
Jenny W. 71
Jeschkeit H. B 318
Jirgensens B. B 234
Jollès J. 220
Jolly W. L. B 87
Jucker E. B 355

K

Kaden T. V 36
Kalk W. V 26
Kalvoda J. V 23
Kamienski C. W. 111
Karabatsos, B 463
Karanatsios D. V 28
Katritzky A. R. 134, 197; Erratum, 236
Kaufmann H. V 23
Keating, B 463
Keller-Schierlein W. V 35
Kernan, B 463
Kertes A.S. B 207
Kiermeier F. B 280
King K. B 407
Kirk, B 120, 234
Kiß J. V 273
Klempner D. B 354
Klingsberg E. V 275
Klotz, B 463
Knutti R. 440; V 448
Koch R. V 20
Koller P. M 227
Kompiš I. V 450
Körber F. B 232
Kostrzewa E. 221
Koton M. M. B 354
Kovâts E. sz. B 279
Köver F. N 201; V 376
Krause A. 221
Kreuder M. B 206
Kruck T. V 375
Kubota T. B 407
Kuenzle C. C. V 199
Kühne H. 257
Kun E. B 463
Kunz F. V 33
Kunz F. J. 165
Küntzel H. V 457
Kutsche H. D. B 231
Kwart H. B 407
Kyburz R. 344

L

Labhart H. V 36
Lang K. B 319
Lazzaroni R. V 152
Lee C. C. B 317
Lehmkuhl H. 182
LeGoff P. V 156
Le Men J. B 407
Levy H. B. B 233
Lichti H. 1
Liebich B. V 447
Light P.A. B 463
Lindsey A. S. B 318
Lippard S. J. B 464
Löffler A. V 35
Lowenstein J. M. B 463
Ludi A. V 445
Ludwig W. V 446
Lumbroso-Bader Nicole, B 123
Lüthi M. 289; M 45; 227
Lüthy J. V 33

M

Mackor, B 463
MacLean, B 463
Magee J. L. B 354
Malangeau P. B 316
Malhotra, B 463
Mamantov G. B 123
Man J. C. de, V 19
Mandelcorn L. B 123
Mangini A. 328
Mantell G. J. B 232
Manukian B. K. 1, 328
Marcus Y. B 207
Margaretha P. 165
Marion J. P. 75, 309; V 20
Mark F. B 234
Mark H. P. B 119
Markus R. L. 372
Martin E. P. N 201; V 377
Martin-Smith M. B 355
Marty W. 433; V 447
Marxer A. B 355; V 455
Mashkovsky M. D. B 355
Matijević E. B 406
Matteson D. S. B 317
Matthey E. V 19
Matz G. B 382
McFadden W. H. B 318
Mehl W. V 345
Mellett L. B. B 355
Mercantonatos M. V 447
Metejec R. V 311
Meyer zu Reckendorf W. 17
Mikheilov B. M. B 317
Milazzo G. B 87
Miserez A. V 20
Mitchell, B 463
Moelwyn-Hughes E. A. B 317
Moll H. V 26, 456
Morath R. J. B 407
Morgenstern K. B 206
Morton M. B 232
Moser J.-F. V 456
Mozumder A. B 354
Müller A. V 346
Müller H. R. B 206
Müller M. V 451
Mulliken R. S. B 318
Mumaw C. T. V 39

N

Náray-Szabó I. B 47
Näser K. H. B 233
Neese H.-J. 209
Nenitzescu, B 463
Nentwig J. B 206
Nerdel F. B 122
Neuenschwander M. 344
Neukom H. V 399
Nicholls D. G. B 463
Nielsen L. E. B 318
Nilsson, B 407
Nitschmann H. C 377
Niu, B 407
Normant H. B 87
Normant J.-F. B 87
North A. M. B 123
Nöth H. B 317

O

O'Driscoll K. F. B 317
Olah G. A. B 463
Olivé S. B 121
Onozuka M. B 318
Oppolzer W. V 24, 451
Orville-Thomas W. J. B 123
Oswald H.R. 424; V 445
Othmer, B 120, 234
Ottinger C. V 114

P

Pantel S. B 233
Pardun H. B 280
Parry R. W. B 87
Pascal P. B 407
Pasika W. M. B 354
Passow H. B 122
Patai P. B 124, 407
Paterson, B 463
Paulsen H. 290
Pellerin F. B 316
Person W. B. B 318
Petrovich J. P. B 120, 317
Pezold H. von, B 280
Philipsborn W. von, V 454
Pierre J.-L. B 121
Pino P. V 152
Piringer O. 113
Planta H. 320
Pockels, B 207
Polansky O. E. 165
Pollak A. 419
Pot J. B 231
Pouradier J. V 374
Prabucki A. L. V 20
Pratt R. D. V 35
Prausnitz J. M. B 121
Prettre M. B 463
Pritchard H. O. B 123
Pucknat J. V 35

Q

Quitt P. V 452

R

Rabald E. B 206
Rabenau A. V 38
Radcliffe K. B 407
Raftery, B 231
Rains T. C. B 120
Rath R. B 207
Rauen H. M. B 47
Reber J.-F. 437; V 448
Reiner J. 71
Reinfried R. B 354
Renold A. N 226
Rentschler H. V 20, 398
Reß C. W. B 120
Rétey J. V 33, 449
Reymond D. V 20
Rhyner P. 237
Richey, B 463
Richey H. G. B 407
Richle W. V 35
Riesen W. V 32
Ringele P. V 24
Rogers C. B 230
Rollwagen W. B 317
Roth M. V 34
Rottenberg, B 463
Ruch E. B 230
Ruthardt, B 317
Rys P. 444; V 458

S

Sachsse H. V 78
Salvadori P. V 152
Sanders G. M. B 231
Sanger F. V 79
Sargent M. V. B 120
Satchell D.P.N. B 407
Satchell R.S. B 407
Sawada H. B 318
Schade G. 16; V 29
Schaffner K. V 27, 28, 457
Scheffler K. B 463
Scheffold R. V 148
Schenck G. O. 16; V 29
Schenker K. V 23
Scherrer H. P. V 451
Scheuer P. J. B 231
Schier O. B 355
Schieß P. V 24, 25
Schiller P.W. V 458
Schindler P. V 32
Schlatter C. V 33
Schleyer P. R. B 463
Schmid H. 89; V 450
Schmidbaur H. V 198
Schmidt P. V 24
Schmitz A. V 458
Schneider C.H. 12; V 36
Schoenig R. K. B 318
Scholer R. P. 374
Schormüller J. B 280
Schrader B. B 122
Schrauzer G. N. V 153
Schröder G. V 80
Schulz R. C. V 149
Schürch A. V 20, 400
Schütte E. B 232
Schwarzenbach G. 427, 433; V 446, 447
Schwyzer R. V 458
Sciacovelli O. V 454
Screttas C. G. 111
Segebarth K.-P. B 407
Seiler M.P. V 449
Seith, B 317
Shen C. Y. B 87
Shepherd D. B 463
Shortley, B 383
Siegfried F. 363
Siegmund P. B 232
Siegrist M. V 455
Sigel H. 196
Simamura O. B 230
Simmons H. E. B 317
Simon H. V 114
Simon W. 374
Sirk, B 233
Skell, B 463
Slater E. C. B 463
Smith W. E. B 232
Sneader W. E. B 355
Snell F. D. B 316
Sollberger F. 437; V 448
Sonntag H. B 318
Sorensen, B 463
Souci S. W. B 280
Spencer M. B 231
Spiro T.G. B 464
Spiteller G. 298
Spiteller Margot 298
Spronsen J. W. van, B 87
Stacy G. W. B 407
Stähli E. 49
Stampbach H. V 400
Stämpfli R. B 122
Standen A. B 120, 234
Stanovnik B. 419
Stegmann H. B. B 463
Steinberg H. B 317
Sternhell S. B 86
Stevens M. P. B 206
Stijve T. V 20
Strahlmann B. V 19, 399
Streitwieser A. B 317
Strenge K. B 318
Stretton J. L. B 123
Streuli H. V 399
Stryker H.K. B 232
Sund H. V 198

T

Tabacchi R. 272
Tabata Y. B 232
Taft R. W. B 317
Tager J. M. B 463
Talbot R.J.E. B 382
Tanner H. V 20, 399
Taylor E. C. B 120
Taylor W. I. B 407
Textor M. V 446
Thaler H. V 400
Thilo E. B 383
Thomas A. F. V 452
Thomas J.K. B 354
Tipson R. S. B 231
Tišler M. 419
Treibs W. 442; V 453
Tsuji J. B 120
Tuinman A. V 27
Tunaboylu K. 427; V 446

U

Ugi A. B 230
Utter M. F. B 463

V

Vanderhoff J. W. B 232
Vauck V.A.R. B 206
Veeger C. V 33
Veith H. J. V 450
Velasco R. V 114
Verbit L. B 317
Verter, B 407
Viani R. V 20
Viehe H. G. B 231
Viollier R. B 280
Vuille R. V 26

W

Waddams A. L. B 354
Wagner C. D. B 354
Wagner H. V 40, 377
Wagnière G. V 37
Waldmeier P. 196
Wallbridge M.G.H. B 464
Walter M. K. B 87
Ward H. R. V 197
Weber A. 113
Weber H. V 35
Weck A. L. de, 12; V 36
Weedon B.C.L. B 231
Wegler R. B 317
Wehrli H. V 24, 453
Weinges, B 231
Weißmann C. V 35
Wenk C. V 400
Wenk F. 431; V 446
West, B 407
Wick A. V 453
Wicker K. V 27
Widmer M. V 447
Wigger N. V 27
Wild U. P. V 30
Wildman W. C. B 407
Wilhelm M. V 24
Wille F. B 121
Williams R.J.P. V 155
Wittenberger W. B 355
Wolf H. V 457
Wolkenstein M. W. B 464
Woods W. G. B 317
Wüthrich K. 409; V 310
Wyn-Jones E. B 123
Wynberg H. B 120

Y

Yakhontov L. N. B 355
Yasuda H. V 274
Yates D. W. B 463
Yogev A. V 35

Z

Zabicky J. B 407
Zare R. N. V 114
Zechmeister L. B 231
Zeiß H.H. V 153
Zeylemaker W. P. V 33
Ziegler E. 62
Zimmerli B. V 20
Zlàmal Z. B 232
Zollinger H. V 23, 458
Zorbach W. B 231
Zuberbühler A. 342; V 36

Sachverzeichnis / Table de matières

B = Buchbesprechungen / C = Chronik / M = Mitteilungen / N = Informationen / V = Vortragsreferate
Titel ohne Bemerkungen weisen auf Originalarbeiten

A

Abbaureaktionen mit Elektronen, 298
Absorption Cells, 320
Absorption Spectrometry; Flame Emission and Atomic –, Vol. 1: Theory, B 120
Absperrklappe zum Absperren oder Regulieren von Gasen, Flüssigkeiten usw. (Butterfly-Valve), 384
Abwasserbiologischer Herbstkurs 1970, in München, 5. bis 9. Oktober, N 159
– Einführungskurs, 1. bis 5. März 1971, N 350
Abwasserreinigung und Gewässerschutz; Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, –, C 157, 158, 200; N 404
Abwasserreinigung, Praxis der –, B 233
Abwasser und Vorfluter, Methodik der Untersuchung von –, N 159
Acetonitril, Eine kinetische Methode zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der 1:1-Kupfer(I)-Komplexe mit – und mit Chlorid, 340
Acetylenes, Chemistry of –, B 231
Achema 1970 (16. Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen), in Frankfurt am Main, 17. bis 24. Juni, 289; N 82, 202, 225
– Jahrbuch 1968/70, N 277
– 50 Jahre –, N 277
acide protolichéstérinique, Synthèse de l'–, V 35
acides aminés, Complexes de l'or (I) avec les – et les protéines, V 374
Acidität der CH-Säuren, Die –, B 206
ACIR (Appareils et Composants pour l'Industrie et la Recherche), Paris, N 117
ACM (Association for Computing Machinery), N 403
Acrolein und Cyanwasserstoff, Über den Gehalt des Zigarettenrauches an –, V 20
Acta Crystallographica, 345
Action d'organomagnésiens sur le tétrabutoxytitane, 17
Acylierung von Sterin-^{14}C-Glucosid durch ein lösliches Enzym aus Karotten, Enzymatische –, 394; V 36
Acyloxonium-Ion-Umlagerungen an Polyol- und Monosaccharid-Systemen, 290
Addition of Halocarbenes to Bridged Bicyclic Olefins, The –, 357
Additionen; En-Synthesen (substituierende –) mit Cyansäureester, Isocyansäureestern und Chinonen an nichtbenzoiden Aromaten und Heterozyklen, 440; V 453
Additionsverbindungen; Einschlußverbindungen, –, Clathrate, B 123
Additives, Identification of Organic – in Lubrication Mineral Oils, 371
Adhesives, Sealants and Surface Coatings Industries; Technical and Commercial Developments of the –, Symposium in Brüssel, 24. und 25. März 1971, N 402
Adox Fotowerke, Frankfurt am Main, N 379
Advances in the Chemistry of [12]- and [16] Annulens, Some Recent –, V 80
Advances in Macromolecular Chemistry, Vol. 2, B 354
Advances in Organic Chemistry, Vol. 5, B 120
Advances in Radiation Chemistry, Vol. 1, B 354
A.E.R.E., Harwell, Didcot (Berkshire, England), N 402
Aerosolkongreß; 8. Internationaler –, in Amsterdam, 12. bis 14. Oktober 1971, N 313
Aerosol Science, Journal of –, N 203
affouragement, Essai d'– de vaches laitières avec du foin souillé par du plomb, V 398
Afico AG, La Tour-de-Peilz, Kontroll-Labor, V 19, 20
– Forschungszentrum für Ernährung in Vers-chez-les-Blanc, N 43
Agfa-Gevaert AG, Leverkusen, Wissenschaftliches Laboratorium, N 201, 225; V 311
Agrotechnologe, Titel –, N 352
Agrotechnologen-Vereinigung, N 351
– Weiterbildungskurs: Aroma und Geschmacksstoffe in Lebensmitteln? N 352
Akadémiai Kiadó, Verlag, Budapest, N 83
Akademie der Wissenschaften der UDSSR, N 159
Aktiengesellschaft Oederlin & Cie, Baden, N 83
Aktivität, Die Berechnung der optischen – mit semiempirischen Wellenfunktionen, V 37
Aktivität der höheren Helicene, Über die optische –, V 448
Aktivität verschiedener Metallion-Phthalocyanintetrasulfonate bei der Disproportionierung von H_2O_2, Katalytische –, 195
Alcohol, Synthesis of Santolinatriene from Yomogi – using the 1,2-Shift of a Vinyl Group, V 452
ALFVÉN H. C 400
aliments, Dosage des pyrazines dans les –, V 20
Al^{3+}-Ionen, Über die Wirkung von – auf die Struktur der bei der Luftoxydation des Eisen-II-Carbonats entstehenden Eisen-III-Hydroxide, 221
Alkaloidchemie, Massenspektrometrie in der –, V 21
Alkaloide, Chemie und Biochemie der *Salamandra*- –, V 113
alkaloïdes indoliques, Etude de la réduction de quelques – générateurs d'indoléniniums, V 451
Alkaloids Cassain, Synthesen auf dem Gebiet des herzaktiven –, V 78
Alkaloids Inandenin, Die Struktur des neuartigen makrozyklischen –, V 450
Alkaloids, Die Struktur eines makrozyklischen Spermin- –, V 450
Alkenes, The Chemistry of –, B 407
Alkoholdehydrogenase, Struktur der multiplen molekularen Formen der –, M 228
Alkoholverwaltung, Eidgenössische –, C 41
alkylative Kupplung; Sulfidkontraktion *via* –: eine Methode zur Darstellung potentieller β-Dicarbonylsysteme, V 34
Alkyldiazoniumionen, Bildung und Zerfall von –, V 455
Allen & Hanburys, Ware, B 355
allergischer Reaktionen, Bedeutung bestimmter Zelltypen für das Zustandekommen –, C 157
Allgemeine und anorganische Chemie in Frage und Antwort, B 383
Aluminate Anion, A New Kind of Hydrxo–, 344
Aluminium, Komplexe von Organo- – mit elektronenaffinen Kohlenwasserstoffen, 182
Aluminiumchloridschmelzen, Zur Carbazolierung von Anthrimiden in –, V 453
Aluminiums; Beiträge zur Chemie des –, Siliciums und Phosphors, V 198
American Chemical Society, 357, 363; C 224; N 226
American Cyanamid Company, Bound Brook (N. J., USA), V 275
American Oil Chemists' Society, N 42
American Society of Mechanical Engineers, N 158
American Society of Pharmacognosy, N 42
American Society for Testing and Materials, N 42
American Vacuum Society, N 42
Amines, A Novel Method for the Preparation of *n*-Thio-Secondary –, 396
Aminosäuren, Peptide, Proteine, B 318
Ammoniumionenaktivitäten, Antibiotika-Membranelektrode zur selektiven Erfassung von –, 372
analyse des résidus formés pendant la fumigation par l'oxyde d'éthylène, Contribution à l'–, V 20

Analyse der Wasserstoffisotopen H_2, HD, D_2 auf geätztem Glas; Quantitative gaschromatographische –, 112
Analysenmethoden der organischen Elementaranalyse, V 40
Analysis, Characterization and – of Polymers by Gas Chromatography, B 206
Analysis; Encyclopedia of Industrial Chemical –, Vol. 8, B 318
Analysis, Enzymatic Methods of –, B 232
analysis, X-ray – of a system containing a slowly inverting pyramidal nitrogen, V 22
Analytica 70 (Internationale Fachausstellung für biochemische Analyse), in München, 29. April bis 2. Mai 1970, N 116, 158
Analytiker-Tagung, in Basel, 16. bis 19. November 1970, N 225, 350
analytique, Sur la détermination des limites de sensibilité en chimie –, N 83
analytische und angewandte Chemie, Schweizerische Gesellschaft für –, M 349; N 225, 350; V 19, 398
analytische Trennmethoden, Lehrfilme über moderne –, N 202
Ancillary Techniques of Gas Chromatography, B 318
Angewandte Chemie, V 197
Anion, A New Kind of Hydroxoaluminate –, 344
Anisomycin, Die Synthese des Antibiotikums –, V 23
Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Band I, B 317
Annulens, Some Recent Advances in the Chemistry of [12]- and [16] –, V 80
Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band IX, B 86; Band X, B 233
anorganische Chemie, Allgemeine und – in Frage und Antwort, B 383
anorganischen Chemie, Hydrothermalsynthesen in sauren Medien als Methode in der präparativen –, V 38
anorganischer Verbindungen, Elektroneninduzierte topotaktische Zersetzungsreaktionen –, 421; V 445
Anstrichfarben-Industrie, Neue Pigmente für die Lack- und –, 48
Anthrachinonfarbstoffe, C 401
Anthracyclin-Antibiotika, Neuartige Zucker aus –, V 35
Anthrimiden, Zur Carbazolierung von – in Aluminiumchloridschmelzen, V 453
Antibiotika, Neuartige Zucker aus Anthracyclin- –, V 35
Antibiotika-Membranelektrode zur selektiven Erfassung von Ammoniumionenaktivitäten, 372
Antibiotikums Anisomycin, Die Synthese des –, V 23
Antibiotikums Phomin, Zur Biogenese des –, V 450
Antidiabetikums Ro 6-4563, Synthese von Metaboliten des –, V 452
Antigene und Antigenität; Kolloquium über –, in Lüttich, 15. und 16. Januar 1971, N 117
Antigenfunktion und Molekularstruktur, 10; V 36
Antischleiermitteln und Emulsionsstabilisatoren, Der Wirkungsmechanismus von –, 125
Antrittsvorlesungen an der ETH, N 42, 201
Anwendung von Computern bei der Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit Hilfe spektroskopischer Methoden, 388
Apfelflocken, Untersuchungen an walzengetrockneten –, V 399
Application des lits fluidisés en électrochimie, V 156
Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, B 86
Arbeitsgemeinschaft für biomedizinische Technik, Schweizerische –, C 277
Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoffindustrie, N 202
Arbeitsgemeinschaft Korrosion, N 461
Arbeitsgemeinschaft Massenspektroskopie, N 42
Arbeitsinspektorate, Eidgenössische –, N 202
Arbeitsschutz; Ausstellung über – «Mensch und Arbeit» der Eidgenössischen Arbeitsinspektorate, in Winterthur, 19. Juni 1970, N 202
Arbeitsunfällen, Verhütung von –, N 402
argent colloïdal, Effet de l'– sur la diffusion des ions argent dans le chlorure d'argent, V 32
argent, Physique des halogènures d'–, N 42
ARIGONI D. C 224
Aroma und Geschmacksstoffe in Lebensmitteln, N 352
Aromaten und Heterozyklen; En-Synthesen (substituierende Additionen) mit Cyansäureester, Isocyansäureestern und Chinonen an nichtbenzoiden –, 440; V 453
Aromatische sigmatropische H-Verschiebungen und Claisen-Umlagerungen, 89
aromatischer Moleküle, Konzentrationseinflüsse auf die Triplettbevölkerung und Triplettlebensdauer – in Lösung, V 36
Arts Chimiques, Conférence Internationale des –, in Paris, 19. bis 25. April 1971, N 402
Paul-von-Arx-Erfinderpreise, N 402
α-Arylaldehyden, Die Photodecarbonylierung von –, V 457
Arzneimittelforschung, Fortschritte der –, B 355
Arzneipflanzenforschung; Internationale Tagung, in Wien, 26. bis 31. Juli 1970, N 42
ASEA AG, Schweden, N 402
Association Française des Ingénieurs du Caoutchouc et des Plastiques, N 116
Associazione Nazionale per l'Automazione, N 159
Asymmetric Hydrogenation of Ketones. An Example of Rate-Dependent Specificity, 442; V 458
Asymmetric Induction Phenomena in some Pt(II)-olefine Complexes, V 152
Atomenergie-Agentur, Europäische –, N 380
Atomenergiebehörde, Internationale –, N 116, 380
Atomenergie-Organisation, Internationale – (IAEO), N 116, 380
Atomenergie, Schweizerische Vereinigung für –, M 349; N 202
Atom Energy Agency, International – (IAEA), N 380
Atomic Absorption Spectrometry; Flame Emission and –, Vol. 1: Theory, B 120
atomique et moléculaire, Spectroscopie –, vol. 1, B 383
Auer & Co., Zürich, 464
AUGE W. V 26
Aufbau von neuen Heterozyklen mittels intramolekularer 1,3-dipolarer Cycloadditionen, V 24
Ausbildung zum Chemiker an der Höheren Technischen Lehranstalt (HTL), Die –, 257; M 44
Ausbildung zum Chemiker HTL am Technikum beider Basel, Die –, 363
Ausbildung an Hochschulen, Techniken und Gymnasien; Probleme der Chemie- –, M 44
Ausbildungsprobleme und Berufsanforderungen, 237; M 44
Automatic Control; International Federation on – (IFAC), Technical Committee on Applications, N 225
Automatik, Schweizerische Gesellschaft für –, 288; M 349
Automation and Instrumentation Conference; XIth International – and Exhibition, in Mailand, 19. bis 25. November 1970, N 159
Automatische CHN-Analyse im Milligrammbereich, V 40
automatische Durchführung von Respirationsversuchen an Schafen und Schweinen, Die –, V 400
Automobilabgase, Toxikologische Aspekte der –, V 398
autoradiographie, Etude de l'image latente par –, 436; V 448
autoroutes, Les dépôts de plomb sur la végétation le long des –. Essai d'affouragement de vaches laitières avec du foin souillé par le plomb, V 398
Autoxidation von Cu^I-Komplexen, II: Mechanismus der Autoxidation von Komplexen mit einzähnigen Stickstoffliganden, V 36; V: Eine kinetische Methode zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der 1:1-Kupfer(I)-Komplexe mit Acetonitril und mit Chlorid, 340

Axelrod J. C 400
Ayrton S. C 378
Azomethiniminen, Über die Cycloaddition von – an 3,3-Mehrfachbindungen, V 451
Azote asymétrique; racémisation et échange de deutérium dans des complexes macrocycliques, V 455

B

Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, C 201
Bahnhof-Kühlhaus AG, Basel, C 41
Bakteriophagen Qβ, Zu den terminalen Sequenzen der Ribonukleinsäure des –, V 35
Balsiger R. N 313
Balzers High Vacuum Corporation, Santa Ana (California, USA), N 42
Banderet P. C 276
Banerjee H. C 276
Bargetzi J.-P. C 312
Barta R. N 43
Basler Chemische Gesellschaft, 134, 165; N 41, 82, 158, 201, 225, 379, 401, 460; V 78, 148, 149, 310
Basler Wissenschaftspreis 1970, C 401
Batelle Institute, Carouge-Genève, N 277, 402
Batrachotoxinins, Fortschritte in der Partialsynthese des –, V 453
Batschelet E. C 224
Bauknecht K. N 313
Baumgartner E. C 41; N 379
Baumwollcellulose, Strukturaufklärung vernetzter –, C 157
Baumwolle, Vernetzungsreaktionen auf –, V 400
Baumwollforschung an der ETH Zürich, N 43
Bayer AG, Leverkusen, 442; B 354
Bayerische Biologische Versuchsanstalt, Demoll-Hofer-Institut, München, N 159, 350
Bebié H. C 157
Beck D. V 456
Beck H. 338
Begriffe «naturrein» und «natürlich», Betrachtungen zur Verwendung der –, V 20
Belgische Gesellschaft für Biochemie, N 117
Belgisches Institut für Regeltechnik und Automatisierung, N 225
Bell R.P. N 201
Bella Centret, Kopenhagen, N 313
Marcel-Benoist-Preis 1970 für die Förderung wissenschaftlicher Forschung, C 460
Benz J. C 116
Benzolen, Verzerrungen des π-Elektronensystems in substituierten –, V 197
Berde B. C 116
Berechnung der optischen Aktivität mit semiempirischen Wellenfunktionen, Die –, V 37
Berechnungen an Charge-Transfer-Komplexen, V 37
Berg W. F. N 158, 201, 379, 402
Berger A. M 228
Bergmann G. N 350
Bergstrom Y. N 379
Bernauer K. V 455
Berner Chemische Gesellschaft, 182, 209; N 41, 82, 158, 201, 225, 379, 401; V 38, 151, 345, 375
Bernhard W. C 41
Bernsteinsäuren, Chiralitätsbestimmung bei spezifisch titrierten –, V 33
Bertaut E. F. N 41, 82
Berufsanforderungen, Ausbildungsprobleme und –, 237; M 44
Berufsberatung, Schweizerischer Verband für –, B 86; M 45
Berührungslose Messung von Strömungsgeschwindigkeiten mit Laserstrahlung, 408
Besson J. N 201
Bestimmung von Fluor in organischen Substanzen mit Hilfe der ionensensitiven Elektrode, V 40
Betriebssystem; On-Line-Computer- – für ein niederauflösendes Massenspektrometer, 437; V 448
Beugungseffekte in gespannten Cyclohexanderivaten, 385
Beweismittel im Strafprozeß, Unsichtbare Spuren als –, N 201; V 377
Bewuchsprobleme, Korrosions- und – der Metalle in Meer- und Brackwasser, N 461
Bhramaramba A. 442
Bianchi L.M. N 42
Bickel H. 374
Bicyclo[2,2,2]octan-Systems, Konformation des –, V 22
Bildung, Thermodynamische Grundlagen der Dolomit- –, V 32
Bildung und Zerfall von Alkyldiazoniumionen, V 456
Bilirubinkonjugate der menschlichen Galle, Die Chemie der –, V 199
Billeter M. M 228
Binder M. V 450
Bindung, Die chemische –, B 121
Bindung von molekularem Sauerstoff an Kobalt(II)-Chelate, Zur Reversibilität der –, 76
Biochemie der Chlorophyllase, Zur –, V 36
Biochemie der Ernährung, B 318
Biochemie der Glykolipoide, Chemie und –, M 228
Biochemie; Organometallverbindungen in der –: Zum Wirkungsmechanismus von Vitamin-B_{12}-Coenzymen, V 153
Biochemie der *Salamandra*-Alkaloide, Chemie und –, V 113
Biochemie, Schweizerische Gesellschaft für –, C 378; N 226
Biochemie-Übungsfragen, B 47
Biochemische Vereinigung Bern, V 198, 199, 200
Biochemischer Kongreß, 8. Internationaler – 1970, in Interlaken, C 378
Biochemistry, Graphical –, B 463
Biochemistry of Viruses, The –, B 233
Bio-Engineering, Einsatz der Elektronik in der medizinischen Wissenschaft und Praxis, N 202, 313
Biogenese des Antibiotikums Phomin, Zur –, V 450
Bioinorganic Chemistry, N 117
Biologie, Chemie und –, N 351
biologisch hochaktive Derivate eines neuen Diterpens; Die cocarcinogenen Wirkstoffe des Crotonöls: –, V 150
biologisch wirksamer 9β,10α-Steroide, Synthese –, V 451
Biologische Chemie, Deutsche Gesellschaft für –, N 117
Biologische Zerstörung der makromolekularen Werkstoffe, B 463
Biomedical Engineering, C 277
biomedizinische Technik, Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für –, C 277
Biophysics, Laboratory Techniques in Membrane –, B 122
Biopolymere; Internationales Symposium über – des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, in Bern, 26. bis 28. August 1970, 409; M 203, 204, 228, 314
Biosynthese der Chanoclavine, Zur –, V 449
Biosynthese des Käferinhaltsstoffes Cantharidin, Zur –, V 33
Birch-Reduktion von [2.2]Paracyclophan, 69
Bisamiden; Kupferkomplexe von –, V, V 36
Bishomoquinone, V 35
α,ω-Bis(2-pyridyl)-alkanen, Metallkomplexe mit –, 433; V 447
Blasen und Schäume; Deutsch-englische verfahrenstechnische Gemeinschaftstagung über –, in Nürnberg, 21. bis 24. September 1971, N 117
Blatter C. C 115
Blitzlichtphotolyse, Anwendung eines He–Ne-Lasers als Spektroskopielichtquelle in der –, V 30
Blom A.V. 286
«BO_3H_3-Hydroxy-2-méthoxy-4-chloro-4'-benzophénone», Sur le système luminescent – en milieu sulfurique concentré, V 447
Boissonnas C.-G. C 459
Born M. C 82
Boron Chemistry; Progress in –, Vol. 3, B 317
Boschetti A. M 228; N 379
Bothe W. C 82
Bourdon, N 379
Bourgette D.T. N 42
Bourne A. M 44
Bourne J. R. N 42

Bourse Burrus 1970, C 115
Brandenberger E. C 40
Brandenberger H. J. C 115
Oscar Brandenberger, Zürich, 236
Brandt P. N 313
Braun Richard, C 349
Braun Rudolf, C 157
Briner E. C 459
Bromatomen; Pulsradiolyse von Brombenzol: Nachweis von Charge-Transfer-Komplexen mit –, V 30
Brombenzol; Pulsradiolyse von –: Nachweis von Charge-Transfer-Komplexen mit Bromatomen, V 30
AG Brown, Boveri & Cie, Baden, N 402
Brown University, Providence (Rhode Island, USA), Department of Chemistry, V 197
brucitähnlichen Schichtionen, Doppelschichtstrukturen mit – $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2]^{x+}$, 99
Brunnschweiler E. N 312
Brüsseler Messe, Internationale –, N 158
Bryce-Smith D. N 116
Bücherbesprechungen, 47, 86, 119, 163, 206, 230, 279, 316, 354, 382, 406, 463
Bücherrezensenten:
Aebi F. 206
Aebi H. 319
Ammann H. 383
Anderegg G. 207
Arber W. 233
Arm H. 206
Bareiss R. 206
Baumgartner E. 122, 280
Bourné J. R. 382
Bühler R. E. 319
Buser Hj. 383
Cherbuliez E. 230
Christen P. 232
Clerc J.T. 407
Egger K.W. 317
Eichenberger W. 232
Elias H.-G. 354
Fallab S. 86
Flückiger R. 318
Gál S. 232
Gäumann A. 123
Geier G. 464
Geiger A. 86
Gerson F. 463
Giovanoli R. 123
Grauer R. 87, 207
Grün F. 406
Gut G. 407
Hoigné J. 354
Hopff H. 119, 120, 121, 234
Huber M. 354
Hügli F. 233
Ibl N. 122
Janjic D. 463
Jørgensen C. K. 121
Labhart H. 123, 355
Lorenzi G.P. 232, 318
Lucken E.A.C. 124, 383
Maier L. 233
Marincek B. 232
Marty W. 87
Marxer A. 355, 407
Monnieb D. 316, 317, 408
Monnier R. 87, 231
Neukom H. 317
Nitschmann H. 279, 318, 382
Nowacki W. 207
Obrist W. 463
Pretsch E. 86
Richarz W. 206
Ruetschi P. 87
Rüegg M. 47
Ruf H. 355
Rys P. 124
Schatzmann H.J. 122
Schindler O. 120, 230
Schmidt E. 233, 234
Schwander H. 317
Schwyzer R. 234
Seibold K. 317
Semenza G. 47, 232, 463, 464
Simon W. 120
Stamm O. 120
Stucki J.W. 463
Tamm C. 231, 407
Völker T. 121
Westen H.H. 206
Wyler H. 87, 121
Zehender F. 233
Zeiss H. H. 280
Zollinger H. 231, 317, 318, 463, 464

Bücher, Weitere eingegangene und angekündigte –, 47, 87, 124, 163, 207, 235, 280, 319, 355, 383, 408, 464
Max-Buchner-Forschungsstiftung, C 41
Budapester Woche der Korrosion, 7. bis 12. Oktober 1968, N 351
Buffham B. A. N 203
Bühler R. E. C 460
Bukowiecki A. C 40
Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe, Versuchszentrum, N 380; V 399
Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie; Deutsche –, 69. Hauptversammlung, in Heidelberg, 7. bis 10.Mai 1970, N 42
Burckhardt J. N 404
Burdet C. C 276
Bureau National des Standards de Washington, N 83
Burkhard G. N 158
Burri C. C 201, 349
F.J.Burrus & Cie, Boncourt, Forschungsabteilung, V 20
Burrus, Bourse – 1970, C 115
Busch G. C 276
Business Contact Club, International –, N 379, 402
Butterfett, Anwendung einer neuen Veresterungsmethode bei der dünnschicht- und gaschromatographischen Untersuchung von –, V 400
Butterworth, Verlag, London, N 380

C

Calderazzo F. N 201
Camag, Muttenz, N 202
Cancer Research, European Association for –, N 116
Cantharidin, Zur Biosynthese des Käferinhaltsstoffes –, V 33
Caoutchouc, Association Française des Ingénieurs du – et des Plastiques, N 116
Carbazolierung von Anthrimiden in Aluminiumchloridschmelzen, Zur –, V 453
Carbocylic Acids and Esters, The Chemistry of –, B 407
Carbonium Ions, Vol. II: Methods of Formation and Major Types, B 463
Carbon-Nitrogen Double-Bond, The Chemistry of the –, B 407
β-Carotin, Photosensibilisierte O_2-Übertragung in Gegenwart oder mittels – unter Ausschluß von Singulett-Sauerstoff? 13; V 29
Cary Instruments, Monrovia (California), 164, 320
$\varkappa$-Casein; Further Data on the Specificity of Rennin: The Rennin Sensitive Sequence of –, 220
caseins, 23rd communication on –, 220
Cassain, Synthesen auf dem Gebiet des herzaktiven Alkaloids –, V 78
Catalysis; Vth International Congress on –, in Miami Beach (Florida, USA), 21. bis 25. August 1972, N 461
Catalysis, Metallo-enzymes and –, V 155
Catalyst Handbook, B 407
C,C-Mehrfachbindungen, Über die Cycloaddition von Azomethiniminen an –, V 451
CEBEDEAU (Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux), Journées 1970, N 158
Ceder O. V 452
Centre Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique, N 83
Cerletti A. C 81, 460
CERN (Centre Européen de Recherches Nucléaires), Genève, C 277
Certificate of Appreciation, C 157
cétonique, Quenching – de la fluorescence du *p*-terphényle, V 30
Chalkogenmetallaten der Übergangsmetalle, Untersuchungen an –, V 346
Chanoclavine, Zur Biosynthese der –, V 449
Characterization and Analysis of Polymers by Gas Chromatography, B 206
Charakterisierung der Glasbildungsfähigkeit organischer Substanzen, V 454

Charge-Transfer-Komplexe, Kinetische Spektroskopie radikalischer –, V 30
Charge-Transfer-Komplexen, Berechnungen an –, V 37
Charge-Transfer-Komplexen: Pulsradiolyse von Brombenzol: Nachweis von – mit Bromatomen, V 30
CHATTERJI S. D. C 378
Chemical Analysis; Encyclopedia of Industrial –, Vol. 8, B 318
Chemical Applications of Far Infrared Spectroscopy, B 407
Chemical-Biological Interactions, N 43
Chemical Elements, The Periodic System of –, B 87
The Chemical Engineering Journal, N 203
Chemical Engineers; Institution of –, London, B 354; N 117
Chemical Society London, N 42
Chemical Technology, Encyclopedia of –, Vol. 18, B 120; Vol. 19, B 120; Vol. 20, B 234
Chemie und Biochemie der Glykolipoide, M 228
Chemie und Biochemie der *Salamandra*-Alkaloide, V 113
Chemie im Dienste des Menschen; Kongreß in Paris, 2. bis 9. September 1972, N 351
Chemie, Einführung in die –, B 206
Chemie und Fortschritt, N 202
Chemie der Ketene, Zur –, 62
Chemie; Lehrprogramm –, Band 1, dazu Lehrerhandbuch, B 206
Chemie, Organische –, B 122
Chemie organischer Naturstoffe; Fortschritte der –, Band XXVII, B 231
Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Band 1, B 317
Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen, Vol. 15, B 463
Chemie, Physikalische – (Thieme), B 317
Chemie; Physikalische – (Vieweg); Teil I, B 123
Chemieausbildung an der Hochschule, Probleme der –, 246; M 44
Chemieausbildung an Hochschulen, höheren technischen Lehranstalten und Gymnasien, Probleme der –, 237; M 44
Chemieausbildung an Hochschulen, Techniken und Gymnasien; Probleme der –, Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, in Zürich, 31. Januar 1970, 237; M 44
Chemie-Ausstellung; Internationale –, in Moskau, 10. bis 24. September 1970, N 116
Chemie-Dissertationen, 287; 1969: 221
Chemie-Fachmesse; 9. Internationale –, in Paris, 19. bis 24. April 1971, N 404
Chemiefasern als Funktionselement der Kleidung, N 158
Chemiefasertagung 1970; 9. Internationale –, in Dornbirn, 16. bis 18. Juni, N 158
Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische Föderation –, 289; B 354; M 44; N 202, 225, 350, 351, 379
– Jahresbericht 1968, N 202
Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische Forschung und Lehre im –, N 277
Chemie-Ingenieur-Wesen; Internationale Konferenz über –, in Paris, 22. bis 24. April 1971, N 351
Chemie-Ingenieur-Wesen, Der neue Studienplan der ETH Zürich in –, 253; M 44
Chemieunterrichtes, Gegenwärtiger Stand und Zukunftsprobleme des Mittelschul- –, 264; M 44
Chemiker, Die Ausbildung zum – an der Höheren Technischen Lehranstalt (HTL), 257; M 44
Chemiker, Gesellschaft Deutscher –, 182; N 42, 82, 159, 225, 350, 379
– Fachgruppe Analytische Chemie, N 225, 350
Chemiker HTL, Der –, B 86; M 45
Chemiker HTL, Die Ausbildung zum – am Technikum beider Basel, 363
Chemiker HTL, Schweizerische Vereinigung diplomierter –, B 86; M 45, 349
Chemiker in der Schweiz, Angebot und Nachfrage, M 45
Chemiker-Coloristen, Schweizerischer Verein der –, C 400, 401; N 312
– Herbsttagung, 9. September 1970, N 312
Chemiker-Verband, 50 Jahre Schweizerischer –, 281; M 348
chemische Bindung, Die –, B 121
Chemische Erfassung von Zwischenformen des Enzym-Substrat-Komplexes, V 200
Chemische Gesellschaft, siehe Schweizerische Chemische Gesellschaft
Chemische Gesellschaft, Basler –, 134, 165; N 41, 82, 158, 201, 225, 379, 401, 460; V 78, 148, 149, 310
Chemische Gesellschaft, Berner –, 182, 209; N 41, 82, 158, 201, 225, 379, 401; V 38, 151, 345, 375
Chemische Gesellschaft Freiburg, N 41, 82, 201, 225, 379, 401, 460; V 114, 312
Chemische Gesellschaft, Schweizerische –, 10, 13, 285, 421, 424, 427, 431, 433, 436, 437, 440, 442; C 224, 401; M 44, 349; N 82; V 21, 151, 445
– Preise 1970, C 224
Chemische Gesellschaft Zürich, N 41, 158, 201, 225, 401, 460; V 79, 114, 150
chemische Industrie, Schweizerische –, 45, 84, 118, 162, 204, 229, 278, 315, 352, 381, 405, 461
chemische Industrie, Schweizerische Gesellschaft für –, 46, 86, 119, 163, 205, 230, 279, 286, 289, 316, 353, 382, 406, 462; M 45, 349; N 83
Chemische Produkte aus Erdöl, B 354
chemische Reinigung: Wäscherei, – und verwandte Gewerbe, N 379
Chemische Spektralanalyse, B 317
Chemische Taschenbücher, Band 8, B 121
Chemische Technik; Europäisches Treffen für –, in Frankfurt am Main, 17. bis 24. Juni 1970, N 82
Chemische Werke Hüls AG, Marl (Deutschland), N 83
Chemischen Industrie, Fonds der –, 219, 306; N 314
– Literaturpreis Chemie, N 314
Chemischer Gesellschaften, Föderation Europäischer –, C 312
chemischer Verfahrenstechnik, Grundoperationen –, B 206
Chemisches Kolloquium der Universität Zürich, V 113, 197, 275, 346
Chemisches Staatsinstitut, Hamburg, N 41
Chemistry of Acetylenes, B 231
Chemistry of Functional Groups, The –, B 124, 407
Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups; The –, Teil I, B 124
Chemistry of Sulfur Compounds, VII: A Novel Method for the Preparation of *n*-Thio-Secondary Amines, 396
CHÈNE J. J. N 402
CHERBULIEZ E. M 348, 349
chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique; Mises au point de –, 19e série, B 316
chimie, Cours romand de perfectionnement de – pour maîtres secondaires, N 403
chimie minérale, Nouveau traité de –, Tome XV, 5e fascicule, B 407
Chimie Organique, B 87
chimie organique par les exercices et les problèmes, La –, B 121
chimie physique, Elements de –, B 123
Chinonen; En-Synthesen (substituierende Additionen) mit Cyansäureester, Isocyansäureestern und – an nichtbenzoiden Aromaten und Heterozyklen, 440; V 453
Chinophthalone, 328
chiral markierter Essigsäuren, Das Schicksal – im Citronensäure-Zyklus, V 33
Chiralitätsbestimmung bei spezifisch titrierten Bernsteinsäuren, V 33
Chlorid, Eine kinetische Methode zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der 1 : 1-Kupfer(I)-Komplexe mit Acetonitril und mit –, 340
chlorierten Pestiziden, Über die Verteilung der Rückstände von –, V 20
Chloroindolénine de la Tabersonine: préparation et réactivité, V 450
Chlorophyllase, Zur Biochemie der –, V 36
Chlortriazinen, Hydrolyse von –, V 458
chlorure d'argent, Effet de l'argent colloïdal sur la diffusion des ions argent dans le –, V 32
CHN-Analyse, Automatische – im Milligrammbereich, V 40
CH-Säuren, Die Acidität der –, B 206

CHRISTEN J.P. N 160
CHRISTEN P. C 349, 378
Chromatography, Thermographic Monitoring of Fractionation in Liquid-Solid –, 371
Chronik, 40, 81, 115, 157, 200, 224, 276, 312, 348, 377, 400, 459
CHUARD, Bundesrat, 281; M 348
CHUNG K.L. C 116
Ciba AG, Basel, 71, 124, 164, 235, 237, 321, 356, 374, 384; B 355; C 224, 225, 276, 378; M 349; N 201, 203, 226, 314, 403; V 23, 24, 376, 456
– Chemische Forschungslaboratorien des Departementes Pharmazeutika, V 23, 24
– Ciba Company Pty. Ltd., Lane Cove (Sydney, Australien), N 226
– Farbstoffe und Musterkarten, 124, 164, 235, 356, 384
– Forschungsinstitut in Goregaon (Indien), C 276
– Forschungslaboratorien der Farbstoffabteilung, 71
– Foundation for the Promotion of International Cooperation in Medical and Chemical Research, C 276
– Fusion Ciba – Geigy, N 314, 403
– Friedrich-Miescher-Institut, 321; C 378
– Neue Produktionsstätte für Harnstoff-Formaldehyd-Harz in Chatham (New Brunswick), N 314
– Ciba Peruana S.A., in Lima, N 403
– Woodward-Forschungsinstitut, Basel, C 276
Ciba-Geigy AG, Basel, N 403; V 453, 455
– Erweiterte Konzernleitung, N 403
– Pigmentforschung, V 453, 455
Cinétique Chimique, Eléments de –, B 463
CIRA (Confederation of Industrial Research Associations), N 203
CITCE (Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques), N 277, 380
– 23. Kongreß, Themen: Electrochemical Engineering und Accelerated Corrosion Testing with Electrochemical Methods, in Stockholm, 27. August bis 2. September 1972, N 277, 380
– Symposium: Biological Aspects of Electrochemistry, in Rom, 31. Mai bis 4. Juni 1971, N 277
Citric Acid Cycle, B 463
Citronensäure-Zyklus, Das Schicksal chiral markierter Essigsäuren im –, V 33
«Claisen», Réactions de type – avec le phytol et l'isophytol, 72
Claisen-Umlagerungen, Aromatische H-Verschiebungen und –, 89
Clathrate; Einschlußverbindungen, Additionsverbindungen, –, B 123
Clean Work Bench, 320
CLERC J.T. M 349
CLERC T. N 350; V 40
CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique), 75, 309; N 41, 82; V 156
– Laboratoire de Mécanismes réactionnels, 75, 309
– Centre de Cinétique Physique et Chimique, V 156
– Université de Grenoble, N 41, 82
Coatings; New Trends in Anti-Corrosion –, Internationaler Kongreß in Mailand, 22. und 23. Oktober 1970, N 350
cocarcinogenen Wirkstoffe des Crotonöls; Die –: biologisch hochaktive Derivate eines neuen Diterpens, V 150
College of St. Thomas, Minnesota, B 407
Colloid Science, Surface and –, Vol. 1 und 2, B 406
COLOMBO J.P. C 157
Comité International de la Croissance Cristalline, N 116
Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques (CITCE), N 277, 380
Complexes de l'or (I) avec les acides aminés et les protéines, V 374
complexes tétraorganotitaniques, Etude spectrométrique de quelques –, 271
composés organométalliques; Etudes sur les –, VI, 17; VII, 271
composés organométalliques du tétracarbonyle d'osmium, Quelques nouveaux –, V 151
Compounds, The Prototropic Tautomerism of Heteroaromatic –, 134; Erratum, 236
Computer in der Chemie; Anwendung der –, Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, in Lausanne, 6. Februar 1971, M 461
Computer; On-Line- – -Betriebssystem für ein niederauflösendes Massenspektrometer, 437; V 448
Computer, Schweizerische Fachvereinigung für –, N 403
Computern, Anwendung von – bei der Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit Hilfe spektroskopischer Methoden, 388
Computerwissenschaften, Gründung einer Schweizer Fachgruppe für –, N 403
Confederation of Industrial Research Assscociations (CIRA), N 203
CONRAD G. C 401
Conrad-Preis 1970 des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen, C 400
Consiglio Nazionale delle Ricerche, 328, 338; V 152
– Institute of Macromolecular Chemistry, Pisa, V 152
– Laboratorio dei composti organici contenenti eteroatomi, Ozzano Emilia, 328
Contraves AG, Zürich, N 461
contrôle des denrées alimentaires; Le –, du point de vue des instances officielles, V 19
Cornell University, Ithaca (USA), Department of Computer Science, C 115
Coumerosiden, Stabilitätsbestimmende Faktoren in anomeren –, V 457
Cours et Documents de Chimie, Vol. 1, B 463
Cours romand de perfectionnement de chimie pour maîtres secondaires, in Lausanne, 15. bis 17. Oktober 1970, N 403
CRAMER F. N 401
Croissance Cristalline, Comité International de la –, N 116
Crotonöls; Die cocarcinogenen Wirkstoffe des –: biologisch hochaktive Derivate eines neuen Diterpens, V 150
Crystal Chemistry, Inorganic –, B 47
Crystal Growth and Epitaxy from the Vapour Phase; Conference on –, in Zürich, 23. bis 25. September 1970, N 116
Crystallography, International Union of –, N 116
Cu^{I}-Komplexen; Autoxidation von –, II, V 36; V, 340
CURRIE L.A. N 83
Cyanide, Die Strukturchemie polynuklearer Übergangsmetall- –, V 445
Cyansäureester; En-Synthesen (substituierende Additionen) mit –, Isocyansäureestern und Chinonen an nichtbenzoiden Aromaten und Heterozyklen, 440; V 453
Cyanwasserstoff, Über den Gehalt des Zigarettenrauches an Acrolein und –, V 20
Cycloaddition von Azomethiniminen an C, C-Mehrfachbindungen, Über die –, V 451
Cycloadditionen, Aufbau von neuen Heterozyklen mittels intramolekularer 1,3-dipolarer –, V 24
Cyclodopa und das Melaninproblem, V 32
Cyclohexanderivaten, Beugungseffekte in gespannten –, 385
Cyclopentanoid Terpene Derivatives, B 407
Cytobiologie, N 117
Czechoslowak Chemical Communications, C 378

D

DAEPP H.U. N 352
DAGON R. Erratum 48
DAHLMANN H. N 402
DAHN H. 246; M 349; N 403
DANFORTH S.C. 164
N^{ε}-Dansyllysin ^{21}-adrenocorticotropin-(1–24)-tetrakosipeptid: Synthese und Untersuchung anhand der Fluoreszenz-Depolarisation und der intramolekularen Energieübertragung, V 458
Darstellung α-substituierter Pyrazolon-(5)-trimethin-oxonole, Neues Verfahren zur –, 146
Dasco, Mirandola (Italien), N 43
Datenverarbeitung in der analytischen Chemie, N 225, 350
$D_3Co(CN)_6$; Neutronenbeugung an –, eine Struktur mit einer kurzen Wasserstoffbrücke, V 32

DEBRUNNER H. C 276
Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e.V.), B 206; C 41; M 348; N 116, 402, 403
– -Preis 1968 der Max-Buchner-Forschungsstiftung, C 41
– Seminare und -Kurse, N 402
– Werkstoff-Tabelle, 3. Bearbeitung, 16. Lieferung der Gruppe: Chemische Beständigkeit der Werkstoffe, B 206
Marcel Dekker, Verlag, New York, N 351
DELL R.M. N 402
denrées alimentaires; Le contrôle des –, du point de vue des instances officielles, V 19
Deprotonierung von 1-Phenyl-pyrazol mit Grignard-Reagenz, Die –, V 455
Derwent Publications Ltd., London, N 43
Destillation, Die schonende –, B 231
Destillation, Sechssprachiges Wörterbuch für die –, B 354
détermination des limites de sensibilité en chimie analytique, Sur la –, N 83
deutérium; Azote asymétrique: racémisation et échange de – dans des complexes macrocyliques, V 455
Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Biochemie der Pflanzen, Halle (Saale), V 450
Deutscher Chemikertag 1970, in Düsseldorf, 6. Oktober, N 82
Deutsche Forschungsgemeinschaft, 17, 219, 306
Deutsche Gesellschaft für Biologische Chemie, N 117
Deutsche Gesellschaft für Elektronenmikroskopie, N 117
Deutsche Gesellschaft für Photographie e.V. N 277
Deutsche Gesellschaft für Unternehmensforschung (DGU), N 312
Deutsche Kinotechnische Gesellschaft für Film und Fernsehen, N 277
Deutsche Mineralogische Gesellschaft, C 401
Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft, N 313
Deutsche Physikalische Gesellschaft, C 224; N 42
Deutscher Chemiker, Gesellschaft –, 182; N 42, 82, 159, 225, 350, 379
– Fachgruppe Analytische Chemie, N 225, 350
Deutscher Ingenieure, Verein –, N 43, 117, 159, 203, 277, 350, 351, 403
Deutscher Ingenieurtag 1971, in Mainz, 7. bis 12. Juni, N 43
Deutscher Verband Technisch-Wissenschaftlicher Vereine (DVT), N 351
Deutsches Krebsforschungszentrum, Institut für Biochemie, Heidelberg, N 41; V 150
DGU (Deutsche Gesellschaft für Unternehmensforschung), N 312
Dialkylamido-Verbindungen des Titans, 209
β-Dicarbonylsysteme; Sulfidkontraktion *via* alkylative Kupplung; eine Methode zur Darstellung potentieller –, V 34
10. Didacta (Europäische Lehrmittelmesse), in Basel, 28. Mai bis 1. Juni 1970, N 158
Dienonoximen, Valenzisomerisierungsreaktionen von –, V 24
DIESBACH H. DE, C 201, 277
– Sonderheft der *Chimia* anläßlich seines 85. Geburtstages (1965), C 201
Diffusion – Adsorption – Reaktion, C 115; N 42
diffusion des ions argent, Effet de l'argent colloïdal sur la – dans le chlorure d'argent, V 32
Dihydrodibenzofuranen, Thermische Umlagerung von –, V 456
Diol, Periodate Oxidation of – and other Functional Groups, B 318
Diplomierter Ingenieur Agronom mit Ausbildung in agrotechnologischer Richtung, Titel –, N 352
Diplomierter Lebensmittelingenieur, Titel –, N 352
Di- und Polyaminozucker, XIII: Synthese der 2,3,4,6-Tetra-amino-2,3,4,6-tetradesoxy-D-galaktose, 16
DIRAC, C 82
Diselenole, Polycyclic Derivatives of 1,2-Dithiole and –, V 275
disperser Systeme, Koagulation und Stabilität –, B 318
Dissertationen, Chemie- –, 287; 1969: 221
Diterpens; Die cocarcinogenen Wirkstoffe des Crotonöls: biologisch hochaktive Derivate eines neuen –, V 150
1,2-Dithiole and Diselenole, Polycyclic Derivatives of –, V 275
DNS, Plastidiale –, M 228
– Ribosomale –, M 228
Dolomitbildung, Thermodynamische Grundlagen der –, V 32
DONNAY G. 108
DONNAY J.D.H. 108
Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2]^{x+}$, 99
Dosage des pyrazines dans les aliments, V 20
dosage de traces d'hafnium dans le scandium, Contribution à l'étude de la séparation et du –, 420
DOSE V. C 115
Dozenten an den deutschen Ingenieurschulen, Verband der –, N 158
Dozenten höherer technischer Lehranstalten, Schweizerischer Verband der –, N 158
Dragoco, Holzminden, 442
DREIDING A. C 115, 201; M 44; N 401
DREWS G. N 117
Drogistenverband, Schweizerischer –, C 312
Drug Research; Progress in –, Band 13, B 355
DUNANT Y. N 160
DUNITZ J.D. N 41, 82
Dünnschicht-Chromatographie, Lehrfilm –, N 202
dünnschicht- und gaschromatographischen Untersuchung von Butterfett, Anwendung einer neuen Veresterungsmethode bei der –, V 400
E.I. Du Pont de Nemours & Co., Wilmington (Delaware, USA), 384; V 39
durchfallenden Licht, Theoretische Grundlagen der allgemeinen Kristalldiagnose im –, B 207
DURRER R. C 401
Düsseldorfer Messe, N 43, 159, 277
Dutch National Symposium on Heterocyclic Chemistry, in Lunteren (Niederlande), 13. Mai 1969, 134
DVT (Deutscher Verband Technisch-Wissenschaftlicher Vereine), N 351

E

EAWAG, C 157, 158, 200; N 404
– Abteilung für Müllforschung und -beratung, C 157
– Einweihung der Neubauten in Dübendorf, N 404
échange de deutérium dans des complexes macrocycliques; Azote asymétrique: racémisation et –, V 455
Ecole Normale Supérieure, Paris, Laboratoire de Chimie, 75, 309
Ecole Polytechnique Fédérale (ÉPF) Lausanne, C 81, 158, 378; M 44; N 226, 404
– Institut d'électrochimie et de radiochimie, N 350
– Institut de chimie physique, 113; M 44; V 30
– Lehrgang für Mathematik, C 158
Paul-Ehrlich-und-Ludwig-Darmstädter-Preis, C 157
Ehrungen, C 41, 157, 201, 224, 276, 337, 378
EICHENBERGER W. C 81
Eicke H.-F. C 157
Eidgenössische Alkoholverwaltung, C 41
Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), C 157, 158, 200; N 404
Eidgenössische Arbeitsinspektorate, N 202
Eidgenössische Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Liebefeld-Bern, V 400
Eidgenössische Forschungsanstalt, Wädenswil, V 20, 398, 399
Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA), C 40, 201; N 314, 402, 404
Eidgenössische Oberzolldirektion, Bern, 372
Eidgenössische Stiftung zur Förderung Schweizerischer Volkswirtschaft durch Wissenschaftliche Forschung, 444

Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) Zürich, 125, 157, 158, 182, 200, 201, 223, 224, 225, 253, 276, 290, 374, 388, 409, 427, 431, 433, 436, 440, 444; C 41, 115, 116, 157, 200, 201, 224, 225, 276, 349, 377, 378, 400, 401, 460; M 44, 84, 117, 162, 349; N 41, 42, 43, 82, 117, 158, 201, 203, 225, 277, 312, 313, 351, 379, 401, 402, 404, 460; V 20, 22, 23, 24, 27, 28, 30, 31, 33, 34, 35, 39, 40, 79, 81, 114, 152, 274, 310, 311, 399, 400, 446, 447, 448, 449, 453, 454, 456, 457, 458
– Abteilung für Chemie, C 115, 460; M 44; N 41, 201, 203, 401, 402
– Abteilung für Freifächer, N 402
– Abteilung für Mathematik und Physik, C 115, 116
– Agrikulturchemisches Institut, V 399
– Agrotechnologie, N 351
– Baumwollforschung, N 43
– Chemie-Ingenieur-Wesen, Der neue Studienplan der ETH in –, 253; M 44
– Einführungs- und Antrittsvorlesungen, N 42, 201
– Department of Industrial and Engineering Chemistry, V 152
– EAWAG, C 157, 158, 200; N 404
– Fortbildungskurse von ETH-Dozenten für Chemiker und Ingenieure in der Textilindustrie, N 42
– Gastdozenten, C 115
– Hydrobiologisches Laboratorium Kastanienbaum am Vierwaldstättersee, C 201
– Institut für Höhere Elektrotechnik, N 41
– Institut für Kristallographie und Petrographie, C 225; N 277
– Institut für Materialwissenschaften, N 41, 402
– Institut für Mikrotechnologische Holzforschung, C 116
– Institut für Molekularbiologie und Biophysik, 409; V 310, 458
– Institut für Operations Research, C 276
– Institut für Tierernährung, 224; V 20, 400
– Kolloquium für Materialwissenschaften, N 41, 402
– Laboratorium für Anorganische Chemie, 182, 223, 427, 431, 433, 436; C 377; V 79, 446, 447; N 201, 401, 460
– Laboratorium für Festkörperphysik, C 225; N 117
– Laboratorium für Metallurgie, N 402
– Laboratorium für Molekularbiologie, 224; N 41
– Laboratorium für Organische Chemie, 223, 374, 388; M 84, 117, 162, 349; N 225; V 22, 24, 27, 28, 33, 34, 35, 40, 449, 453, 456, 457
– Laboratorium für Physikalische Chemie, 223, 440; V 30, 31, 448, 454
– Lehrstühle für Chemie-Ingenieur-Wesen, C 460
– Maschinenlaboratorium, N 402
– Pharmazeutisches Institut, 224
– Photographisches Institut, 224; N 41, 82, 158, 201, 225, 279, 402, 460
– Photographisches Kolloquium, 125; N 41, 82, 158, 201, 225, 379, 402, 460; V 39, 114, 311
– Professur für Abfallbeseitigung, C 157
– Professur für Ingenieurchemie, C 41
– Professur für organisch-chemische Instrumentalanalyse, C 201
– Professur für Technische Werkstofflehre, 224
– Schweizerisches Institut für Nuklearforschung, C 460
– Studentenheim, M 44
– Studienbegleiter Orientierung Mathematik und Physik an der ETH, N 43
– Technisch-Chemisches Laboratorium, 224, 253, 444; C 115, 157, 400, 401; N 42, 43; V 23, 152, 274, 458
Eidgenössisches Departement des Innern, Abteilung für Wissenschaft und Forschung, Bern, N 116
Eidgenössisches Gesundheitsamt, 280, B 122; N 350; V 20
Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen, C 225, 276, 378; N 41, 82, 277; V 21
– Umbau des Reaktors Diorit, N 277
Eier und Eierkonserven, B 280
EIGEN M. N 158
Einführung in die Chemie, B 206
Einführung in die Gastheorie, Quantentheorie, Thermodynamik, B 123
Einschlußverbindungen, B 123
Einschlußverbindungen, Additionsverbindungen, Clathrate, B 123
EIR, Würenlingen, C 225, 276, 378; N 41, 82, 277; V 21
– Umbau des Reaktors Diorit, N 277
Eisen-II-Carbonats, Über die Wirkung von Al^{3+}-Ionen auf die Struktur der bei der Luftoxydation des – entstehenden Eisen-III-Hydroxide, 221
Eisen-III-Hydroxide, Über die Wirkung von Al^{3+}-Ionen auf die Struktur der bei der Luftoxydation des Eisen-II-Carbonats entstehenden –, 221
EL AZEM K. 442
Electrochemical Processes in Fuel Cells, B 86
Electrochemical Techniques for Inorganic Chemists, B 231
Electrochemistry at Solid Electrodes, B 233
électrochimie, Application des lits fluidisés en –, V 156
Electrochimie, Tome I: Bases théoriques. Applications analytiques. Electrochimie des colloïdes; Tome II: Applications industrielles, B 87
Electron Microscopy, High Voltage –, N 379
elektrisch-neutrale Lewis-Säuren, Stabile organische –, 165
elektrische und optische Vorgänge in organischen Kristallen und Polymeren; Organische Halbleiter: –, V 345
Elektronen, Abbaureaktionen mit –, 298
elektronenaffinen Kohlenwasserstoffen, Komplexe von Organoaluminium mit –, 182
Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, B 318
Elektroneninduzierte topotaktische Zersetzungsreaktionen anorganischer Verbindungen, 421; V 445
Elektronenmikroskopie, Deutsche Gesellschaft für –, N 117
Elektronenspinresonanz, B 463
π-Elektronensystems, Verzerrungen des – in substituierten Benzolen, V 197
Elektronik; INEL, 5. Internationale Fachmesse für Industrielle –, in Basel, 9. bis 13. März 1971, N 202, 313
Elektrophorese; Hochspannungs- – und Dünnschicht- –, Lehrfilm, N 202
Elemente; Das Periodensystem der –: Entwicklungsgeschichte und Auswirkungen, V 311
Eléments de chimie physique, B 123
Eléments de Cinétique Chimique, B 463
Elements, The Periodic System of Chemical –, B 87
Elements of Protein Synthesis, B 463
ELIAS H.G. C 349; N 380
β-Eliminierungsreaktion bei einigen Pyranosid- und Furanosiduronat-Derivaten, V 373
Elsevier Publishing Company, Amsterdam, N 43, 226
Elsevier Publishing Company Inc.; American –, New York, N 117
Elsevier Publishing Company Ltd., Barking (Essex, England), N 203
Elsevier Sequoia S. A., Lausanne, N 83, 403
ELSLAGER E.F. N 313
EMBO-Tagung, 22. April 1969, in Stockholm, 298
EMELEUS H.J. N 403
EMPA (Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt), C 40, 201, 402, 404; N 314
– Abteilung C, St. Gallen, Jahresbericht 1969, N 314
Emulsions, Luminescence Effects of Iodide Addition to Silver Bromide –, V 39
Emulsions, Sensitometric Effects of Iodide Addition to Silver Bromide –, V 39
Emulsionsstabilisatoren, Der Wirkungsmechanismus von Antischleiermitteln und –, 125
Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 8, B 120; Vol. 19, B 120; Vol. 20, B 234
Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 8, B 318

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 10, B 119; Vol. 11, B 234
Encyklopädie, Ullmanns – der technischen Chemie, Ergänzungsband, B 383
ENEA (Europäische Kernenergieagentur), N 380
Energietransfers in der Photochemie organischer Verbindungen, V 148
Energieübertragung, Synthese und Untersuchungen anhand der Fluoreszenz-Depolarisation und der intramolekularen –, V 458
Energie-Übertragungen, Untersuchungen über die Stereochemie von intramolekularen –, V 28
energy transfer, Laser-induced fluorescence as a method to study rotational –, V 114
Energy, Transfer and Storage – by Molecules, B 123
ENGEL J. C 157
Engineering 71, Veranstaltungen in London, 21. bis 29. April 1971, N 117
England, Koordinierendes Organ für die technologische Forschung in –, N 203
Enhydrazine, Phenyl- – als reaktive Zwischenprodukte bei der Indolsynthese nach FISCHER, V 25
ENSI, Grenoble, N 201
En-Synthesen (substituierende Additionen) mit Cyansäureester, Isocyansäureestern und Chinonen an nichtbenzoiden Aromaten und Heterozyklen, 440; V 453
entartetem Grundzustand, Radikale mit –, V 448
Entwicklung der Konservierungsmethoden in der Schweiz, Die –, V 399
Entwicklung, Die Zukunft der naturwissenschaftlich-technischen –, N 351
Entwicklungsgeschichte; Das Periodensystem der Elemente: – und Auswirkungen, V 311
Environmental Pollution, N 314
Enzym aus Karotten, Enzymatische Acylierung von Sterin-^{14}C-Glucosid durch ein lösliches –, 394; V 36
enzymatic degradation, The fundamental structure of glycoproteins and their –, M 228
Enzymatic Methods of Analysis, B 232
enzymatischen Hydrierung, Mechanistische Studien zur katalytischen und –, V 114
Enzymkomplexen, Kooperative Effekte in Multi- –, V 21
Enzym-Substrat-Komplexes, Chemische Erfassung von Zwischenformen des –, V 200
EOQC (Europäische Vereinigung für Kontrolle der Qualität), N 116
Epoxide, Thermische und lichtinduzierte Umlagerungen bizyklischer –, V 457
5β, 19-Ep-oxyäthanoimino-Steroiden, Die Partialsynthese von –, V 24
EPPRECHT W. N 402
ÉPUL, M 44
Equilibres Chimiques, Thermodynamique et –, B 123
Equilibria, Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase –, B 121
Erdöl, Chemische Produkte aus –, B 354
Erdölkongreß; 8. Welt- –, in Moskau, 13. bis 19. Juni 1971, N 402
Erfinder an der Mustermesse, N 402
Erfinderverband der Schweiz, N 402
Ernährung, Biochemie der –, B 318
Ernährung, Ein Forschungszentrum für –, N 43
Ernährung, Internationaler Preis für moderne –, C 378
Ernährung und Landwirtschaft, UNO-Organisation –, N 380
Ernährung, Radioaktive Spaltprodukte und ihre Bedeutung in der –, V 21
ERNST R. R. C 349
Errata, 48, 236
Erziehung, Welthund für Erneuerung der –, N 158
ESCHENMOSER A. N 225, 313; V 22
ESR-Spektrum von N-Methylindol, V 31
Essigsäuren, Das Schicksal chiral markierter – im Citronensäure-Zyklus, V 33
Esters, The Chemistry of Carbocyclic Acids and –, B 407
ETH Zürich, Der neue Studienplan der – in Chemie-Ingenieur-Wesen, 253; M 44
éthylène, Contribution à l'analyse des résidus formés pendant la fumigation par l'oxyde d' –, V 20
Etude spectrométrique de quelques complexes tétraorganotitaniques, 271
Etudes sur les composés organométalliques, VI: Action d'organomagnésiens sur le tétrabutoxytitane, 17; VII: Etude spectrométrique de quelques complexes tétraorganotitaniques, 271
Euchem-Konferenzen, 290; C 379; N 159, 379
– Chemistry of Carbohydrates, in Birmingham, 1969, 290
– Heterozyklische Synthese, im St. Patrick's College, Maynooth (Irland), 6. bis 10. Juli 1970, N 159
– Photophysikalische Primärprozesse organischer Verbindungen in kondensierten Phasen, im Schloß Elmau bei Mittenwald, 25. bis 30. Oktober 1970, N 159
– Konferenz über Stereochemie 1968, auf dem Bürgenstock bei Luzern, C 379; 6. Konferenz, 2. bis 8. Mai 1971, N 379
EUGSTER C. H. C 115; V 199
EULER U. VON, C 400
Eurisotop, Büro – der Europäischen Gemeinschaften, N 380
Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, 289; B 354; M 44; N 202, 225, 350, 351, 379
– Jahresbericht 1968, N 202
Europäische Föderation Korrosion, 289; N 116, 158, 159, 350, 351, 402, 461
Europäische Forschung und Lehre im Chemie-Ingenieur-Wesen, N 277
Europäische Gemeinschaften, N 380
Europäische Kommission für Ingenieurausbildung, N 158
Europäische Organisation für Kernforschung (CERN), C 277
Europäische Vereinigung für Kontrolle der Qualität (EOQC), N 116
Europäischer Chemischer Gesellschaften Föderation –, C 312
Europäisches Treffen für Chemische Technik, in Frankfurt am Main, 17. bis 24. Juni 1970, N 82
European Association for Cancer Research; 1. Tagung der –, in Brüssel, 14. bis 17. September 1970, N 116
European Federation of National Engineering Associations (FEANI), N 403
EVANS H. T. 108
Evaporation Source, 320
Evolution, Molekularbiologie und –, V 78
Evolution von Primärstrukturen, M 228
Excelsior Park, St-Imier, N 117
exercices, La chimie organique par les – et les problèmes, B 121

F

Faculty of Science, Paris, Laboratory of Biochemistry, 220
FALLAB S. C 81
Far Infrared Spectroscopy, Chemical Applications of –, B 407
FARAHMAND S. N 160
Farbensymposium; 4. Internationales –, in Lindau, 11. bis 15. Mai 1970, N 42
FARBER E. N 43
Farbstoffe, vom Hersteller und Verbraucher aus gesehen, N 312
Farbstoffe und Musterkarten, Neue –, 48, 88, 124, 164, 208, 235, 280, 320, 356, 383, 408
FAST (Federazione delle Associazioni Scientifiche e Tecniche), Milano, N 159
Fat Research, International Society of –, N 42
Fatipec (Fédération d'associations de techniciens des industries des peintures, vernis, émaux et encres d'imprimerie de l'Europe continentale), N 158
– X. Fatipec-Kongreß, in Montreux, 7. bis 13. Juni 1970, N 158
– 20 Jahre –, N 277
FAVA A. N 41
FEANI (European Federation of National Engineering Associations, N 403
Federal Council for the Coordination of Scientific Activities, N 403
FEITKNECHT W. 99, 108; M 44
Ferienkurse über Theoretische Chemie; Internationale –, in Konstanz, 31. August bis 12. September 1970, N 202
FERMI, C 82

FERNANDEZ J. C 312
Ferrania S.p.a., 3M Co. Subsidiary, Wissenschaftliche Untersuchungslaboratorien, 125, 133
Feste Korrosionsprodukte als permeationsselektive Membranen, 269
FIERZ-DAVID H.E. 284
Film und Fernsehen, Deutsche Kinotechnische Gesellschaft für –, N 277
FINK P. N 314
Firmenich & Cie, Genève, V 452
FISCHER H. 246
FISCHER P. V 32
Georg Fischer AG, Schaffhausen, N 83, 402
Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry, Vol.1: Theory, B 120
Fleischwaren, Nachweis von Fremdeiweiß in –, V 399
Fluid-Phase Equilibria, Molecular Thermodynamics of –, B 121
Fluor, Bestimmung von – in organischen Substanzen mit Hilfe der ionensensitiven Elektrode, V 40
fluorescence, Laser-induced – as a method to study rotational energy transfer, V 114
fluorescence du *p*-terphényle, Quenching cétonique de la –, V 30
Fluoreszenz-Depolarisation, Synthese und Untersuchungen anhand der – und der intramolekularen Energieübertragung, V 458
Fluorine Chemistry, Journal of –, N 403
Fluorsymposium; 3.Europäisches –, in Aix-en-Provence, 14. bis 17.September 1970, N 116
flüssiger Kristalle; Die Anwendung –, Lehrgang an der Technischen Akademie Eßlingen, 19. und 20.Oktober 1970, N 350
Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische –, 289; B 354; M 44; N 202, 225, 350, 351, 379
– Jahresbericht 1968, N 202
Föderation Europäischer Chemischer Gesellschaften, C 312
Föderation Korrosion, Europäische –, 289; N 116, 158, 159, 350, 351, 402, 461
foin souillé par du plomb, Essai d'affouragement de vaches laitières avec du –, V 398
Fonds der Chemischen Industrie zur Förderung von Forschung, Wissenschaft und Lehre in der Bundesrepublik Deutschland, 219, 306; N 314
– Literaturpreis Chemie, N 314
Fonds national suisse de la recherche scientifique, 12, 18, 77, 113, 196, 374, 431, 436; C 115, 157; V 25, 26
Forschung, Eidgenössische Stiftung zur Förderung Schweizerischer Volkswirtschaft durch Wissenschaftliche –, 444
Forschung, Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen –, 12, 18, 77, 113, 196, 374, 431, 436; C 115, 157; V 25, 26
Forschungsanstalt; Eidgenössische –, Wädenswil, V 20, 398, 399
Forschungsgemeinschaft, Deutsche –, 17, 219, 306
Forschungs-Institute (Berichte europäischer Hochschul- und Forschungsinstitute auf dem Gebiet des Chemie-Ingenieur-Wesens), N 277
Forschungszentrum für Ernährung, Ein –, N 43
Forschungszentrum in Genf, Ein medizinisches –, N 83
FÖRSTER T. N 225
Fortschritte der Arzneimittelforschung, B 355
Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe, Band XXVII, B 231
Fortschritte in der Partialsynthese des Batrachotoxinins, V 453
FOT E. N 41
FRAADE D.J. N 201
Fractionation, Thermographic Monitoring of – in Liquid-Solid Chromatography, 371
Frage und Antwort, Allgemeine und anorganische Chemie in –, B 383
FRANCK U.F. N 379, 401
Free Volume Concept, Pore-Model Versus – for Interpretation of Transport Through Polymer Membranes, V 274
Freiburg, Chemische Gesellschaft –, N 41, 82, 201, 225, 379, 401, 460; V 114, 312
Fremdeiweiß, Nachweis von – in Fleischwaren, V 399
FRESHWATER D.C. N 203
FRIESER H. N 158, 201, 379, 402
FRITZSCHE A.F. C 378
FRITSCHE W. N 42, 159, 379
Fuel Cells, Electrochemical Processes in –, B 86
Fulvensynthese, Eine neue –, 342
fumigation, Contribution à l'analyse des résidus formés pendant la – par l'oxyde d'éthylène, V 20
Functional Groups, The Chemistry of –, B 407
Functional Groups, Periodate Oxidation of Diol and other –, B 318
Function of Mitochondrial Nucleic Acids, Structure and –, M 228
Furanosiduronat-Derivaten, β-Eliminierungsreaktion bei einigen Pyranosid- und –, V 273
FÜRER A. C 41

G

GAINSBOROUGH G.F. N 403
GÁL S. N 401
Galaktose; Synthese der 2,3,4,6-Tetraamino-2,3,4,6-tetradesoxy-D- –, 16
Galle, Die Chemie der Bilirubinkonjugate der menschlichen –, V 199
Galvanotechnische Gesellschaft, Schweizerische –, M 349
GAMS (Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectrographiques), M 44; N 43
GAMSJÄGER H. V 32
Garlock AG, Winterthur, 384
Gas-Chromatographie; 8. Internationales Symposium über –, in Dublin (Irland), 28.September bis 2.Oktober 1970, N 117
gas-chromatographische Analyse, Quantitative – der Wasserstoffisotopen H_2, HD, D_2 auf geätztem Glas, 112
gaschromatographischen Untersuchung von Butterfett, Anwendung einer neuen Veresterungsmethode bei der dünnschicht- und –, V 400
Gas Chromatography, Ancillary Techniques of –, B 318
Gas Chromatography, Characterization and Analysis of Polymers by –, B 206
Gas Chromatography, The New Sub-Microliter Injector for –, 356
Gas-Feststoff-Reaktoren, N 351
Gastheorie; Einführung in die –, Quantentheorie, Thermodynamik, B 123
Gasturbinen; Kongreß –, in Brüssel, Mai 1970, N 158
GÄUMANN T. M 44
Gedanken zur schweizerischen Wissenschaftspolitik, 321; M 203, 227, 349
Gehalt des Zigarettenrauches an Acrolein und Cyanwasserstoff, Über den –, V 20
GEIER G. C 377, 460; N 401, 460
J.R.Geigy AG, Basel, B 383; C 81, 378; N 159, 201, 314, 403; V 25, 26, 40, 148, 151
– Analytik, V 40
– Fusion Ciba-Geigy, N 314, 403
– Grundlagenforschung, V 148
– Hauszeitung *Geigy-Nachrichten*, N 159
– Neues Forschungszentrum für Agrarchemie in St-Aubin (Freiburg), N 314
Generation of Phthalimido-Nitrene and its Reactions, V 23
Genève, Société chimiques de –, 17; N 41, 82, 158, 201, 379, 401; V 80, 374
GERBER H.-J. C 460
Gerdil R. N 41, 82
GERHART, 300
Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, Schweizerische –, M 349; V 19, 398
Gesellschaft für chemische Industrie, Schweizerische –, 46, 86, 119, 163, 205, 230, 279, 286, 289, 316, 353, 382, 406, 462; M 45, 349; N 83
Gesellschaft Deutscher Chemiker, 182; N 42, 82, 159, 225, 350, 379
– Fachgruppe Analytische Chemie, N 225, 350
Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker, M 44, 349; N 201, 225, 350; V 40, 376
Gesellschaft, Föderation Europäischer Chemischer –, C 312

Gesundheitsamt, Eidgenössisches –, B 122; 280; N 350; V 20
Gewässerschutz; Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und –, C 157, 158, 200; N 404
Gewässerschutzes, Stiftung zur Förderung des –, N 404
Gibson J. F. N 42
Gielen W. M 228
Glas; Quantitative gas-chromatographische Analyse der Wasserstoffisopen H_2, HD, D_2 auf geätztem –, 112
Glasbildungsfähigkeit organischer Substanzen, Charakterisierung der –, V 454
Glaswerk Wertheim, Wertheim am Main, 464
Gleichgewichten metastabiler Zwischenprodukte, Beitrag zur kinetischen Behandlung von Reaktionssystemen mit – (Hydrolyse von Chlortriazinen), V 458
Gloor B. C 401
Glutaminsäuredehydrogenase, Struktur von Rinderleber- – in Lösung, V 198
glycoproteins, The fundamental structure of – and their enzymatic degradation, M 228
Glykolipoide, Chemie und Biochemie der –, M 228
Glykoproteine, Polymorphismen, M 228
Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main, N 379, 402
Goldfinger P. N 43
Gompper R. N 379, 401
Göteborgs Universitet, V 452
Gottschalk A. M 228
gpi (Gesellschaft für programmierte Instruktion), N 158
Grahem D. B. N 379
Graphical Biochemistry, B 463
Grauer R. C 401; M 44
Gregory B. P. C 277
Grest R. N 160
Grignard-Reagenz, Die Deprotonierung von 1-Phenyl-pyrazol mit –, V 455
Grob C. N 401
Grob E. C. V 36; N 225
Grob K. M 44
Groupement pour l'Avancement des Méthodes des Spectrographiques (gams), M 44; N 43
Gruber K. 438
Grundlagen der allgemeinen Kristalldiagnose im durchfallenden Licht, Theoretische –, B 207
Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik, B 206
Güdel H.U. V 32
Guggenheim M. C 460
Gulf Oil Chemicals Company, Pittsburgh (usa), N 380
Gulf Oil Corporation, N 380
Gunten H.-R. v. C 276
Ernest Günther Award, C 224
Gygax H. R. N 41
Gymnasien; Probleme der Chemieausbildung an Hochschulen, höheren technischen Lehranstalten und –, 237; M 44
Gymnasien; Probleme der Chemieausbildung an Hochschulen, Techniken und –, M 44
Gysel H. V 40

H

Haag R. C 224
Haan J.B. de, N 350
Haase G. N 379, 402
Häberli E. V 40
Haco AG, Gümligen, N 401
Hadorn E. C 460
Haensel V. N 461
hafnium, Contribution à l'étude de la séparation et du dosage de traces d'– dans le scandium, 420
Halbleiter; Organische –: elektrische und optische Vorgänge in organischen Kristallen und Polymeren, V 345
Halbleitern, Theoretische Grundlagen der heterogenen Katalyse an –, N 202
Halides of the First Row Transition Metals, B 86
Halides of the Transition Elements, Vol. 3, B 86
Halocarbene Symposium, American Chemical Society Meeting, in Chicago, 14. bis 18. September 1970, 357
Halocarbenes, The Addition of – to Bridged Bicyclic Olefins, 357
Halogenverbindungen der Übergangselemente, B 86
Hamilton Company, 356
Hämoglobinen, Struktur der Tertiär- und Quaternärstruktur von –, M 228
Hämoproteinen, Magnetische Kernresonanzuntersuchungen an –, V 310
Handbook, Catalyst –, B 407
Handbuch der Lebensmittelchemie, Band IV: Fette und Lipoide, B 280
Handel, Mitteilungen aus Industrie und –, 48, 88, 124, 164, 208, 235, 280, 320, 356, 383, 408, 464
Handling of Toxicological Information, N 160
Hansen C. N 43
Härteprüfung in Theorie und Praxis, 5. Internationale Arbeitstagung der imeko, in Dortmund, 25. bis 27. November 1970, N 225
Hartland S. C 460
Hartmann L. N 202
Harvard University, Cambridge (usa), C 157
Hauffe K. N 41, 82
Hauswirth H. M 288, 348, 349
Havsteen B. N 379
Heberlein & Co., Wattwil, 356
Hecker E. N 41
Hediger M. C 116
Heidelberger Taschenbücher, Band 53, B 47
Heierle J., N 402
Heilbronner E. N 401
Heise H. N 402
Heisenberg, C 82
Heitler W. C 460
Helanca, 356
Helicene, Über die optische Aktivität der höheren –, V 448
Hellner E. 108
Helvetica Chimica Acta, 287, 289; C 379, 459; M 349; V 22, 23, 24, 26, 27, 30, 32, 446, 450, 452, 454, 456
He—Ne-Lasers, Anwendung eines – als Spektroskopielichtquelle in der Blitzlichtphotolyse, V 30
Henneberg K. N 350
Herkunft der Polyensäuren im Hühnerei, Die –, V 20
herzaktiven Alkaloids Cassain, Synthesen auf dem Gebiet des –, V 78
Herziger G. C 115
Heteroaromatic Compounds, The Prototropic Tautomerism of –, 134; Erratum, 236
Heterotwistan-Reihe, Synthesen in der –, V 27
Heterozyklen, Aufbau von neuen – mittels intramolekularer 1,3-dipolarer Cycloadditionen, V 24
Heterozyklen; En-Synthesen (substituierende Additionen) mit Cyansäureester, Isocyansäureestern und Chinonen an nichtbenzoiden Aromaten und –, 440; V 453
Heterozyklen, Synthese von – in der Ligandsphäre von Metallionen, 431; V 447
heterozyklischer Verbindungen; 3. Internationaler Kongreß für Chemie –, in Sendai (Japan), 23. bis 27. August 1971, N 313
Heyden & Son, Ltd., Verlag, London, N 83, 226
Heyden Subject Bibliographies, N 226
H_2, HD, D_2; Quantitative gas-chromatographische Analyse der Wasserstoffisotopen –, 112
High Temperature Processes, N 226
High Voltage Electron Microscopy; Second International Conference on –, in Stockholm, 14. bis 16. April 1971, N 379
H_2O_2, Katalytische Aktivität verschiedener Metallion-Phthalocyanintetrasulfonate bei der Disproportionierung von –, 195
Hochschule, Probleme der Chemieausbildung an der –, 246; M 44
Hochschulen; Probleme der Chemieausbildung an –, höheren technischen Lehranstalten und Gymnasien, 237; M 44
Hochschulen, Techniken und Gymnasien; Probleme der Chemieausbildung an –, M 44

Hochspannungs-Elektrophorese – Dünnschicht-Elektrophorese, Lehrfilm, N 202
HOFMÄNNER F. N 402
F. Hoffmann-La Roche & Cie. AG, Basel, 12; C 378, 460; M 349; V 40, 451, 452, 457
– Analytische Abteilung, V 40
– Emil-Barell-Stiftung, 12
– Chemische Forschungsabteilung, V 273
Fritz-Hoffmann-La-Roche-Stiftung, Basel, V 199
höheren technischen Lehranstalten; Probleme der Chemieausbildung an Hochschulen, – und Gymnasien, 237; M 44
höherer technischer Lehranstalten, Schweizerischer Verband der Dozenten –, N 158
HOLZEY M.-J. V 451
Hormuth-Vetter, Wissenschaftliche Apparate, Wiesloch (Baden, Deutschland), 124
HTL, Die Ausbildung zum Chemiker an der Höheren Technischen Lehranstalt (–), 257; M 44
HTL, Die Ausbildung zum Chemiker – am Technikum beider Basel, 363
HTL, Der Chemiker –, B 86; M 45
HTL, Schweizerische Vereinigung diplomierter Chemiker –, B 86; M 45, 349
HTL Winterthur, C 377
HUG W. V 448
HÜGLI H. C 225
HUGO P. C 41
Hühnerei, Die Herkunft der Polyensäuren im –, V 20
Hunger in der Welt, Chemie und –, N 351
HÜSSER R. C 312
H-Verschiebungen, Aromatische sigmatropische – und Claisen-Umlagerungen, 89
Hydrierung, Mechanistische Studien zur katalytischen und enzymatischen –, V 114
Hydrogen and Methyl Group Transfers over Transition Metal Centers, V 153
Hydrogenation of Ketones, Asymmetric –, 442; V 458
Hydrolyse von Chlortriazinen, V 458
Hydrothermalsynthesen in sauren Medien als Methode in der präparativen anorganischen Chemie, V 38
Hydroxidsulfate, Kristallstruktur und thermisches Verhalten neuartiger Kobalt (II)–, V 445
Hydroxoaluminate Anion, A New Kind of –, 344
Hydroxybutadiene Tricarbonyliron, V 275
Hydroxy-methylglutaryl-CoA-Reduktase-Reaktion, Mechanismus und Stereochemie der –, V 449

I

IAEO (Internationale Atomenergie-Organisation), Wien, N 116
i.b./c.c. (International Business Contact Club), Strombeek (Belgien), 379, 402
ICA (Institute of Contemporary Arts), London, N 313
ICI (Imperial Chemical Industries Limited) B 407; N 226
– ICI NZ, N 226
– Agrikulturabteilung, B 407
ICSU AB (International Council of Scientific Unions Abstracting Board), Paris, N 351, 380, 403
ICTA (International Confederation for Thermal Analysis), N 43
IFAC (International Federation on Automatic Control), N 225
Ilford Limited, C 224
5. ILMAC (Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik), 13. bis 18. September 1971, 288; M 204; N 313
ILMAC-Messen, 288; M 204; N 313
– Patronatskomitee, 288; M 349
image latente, Etude de l'– par autoradiographie, 436; V 448
IMBODEN M. M 45
IMEKO (Internationale Meßtechnische Konföderation), N 225
Inandenin, Die Struktur des neuartigen makrozyklischen Alkaloids –, V 450
Incheba 70 (II. Internationale Ausstellung chemischer Produkte), in Bratislava, 24. bis 30. Juni 1970, N 159
Index to Mass Spectra, N 226
Indiumsulfid, Die Löslichkeit von –, 424; V 446
indoléniniums, Etude de la réduction de quelques alkaloïdes indoliques générateurs d'–, V 451
Indolsynthese nach FISCHER, Phenyl-Enhydrazine als reaktive Zwischenprodukte bei der –, V 25
$^1H,^1H$-INDOR-Spektroskopie, Strukturaufklärung durch –, V 454
Induction Phenomena, Asymmetric – in some Pt(II)-olefine Complexes, V 152
Industrial Chemical Analysis; Encyclopedia of –, Vol. 8, B 318
Industrial Research Associations, Confederation of – (CIRA), N 203
Industrial and Trade Fairs Ltd., London, N 117, 379
Industrie Chimique; IIe Réunion Internationale de l'–, Arbeitstagung in Zürich, 5. und 6. November 1969, N 83
Industrie, Fonds der Chemischen –, 219, 306; N 314
– Literaturpreis Chemie, N 314
Industrie und Handel, Mitteilungen aus –, 84, 88, 124, 164, 208, 235, 280, 320, 356, 383, 408, 464
Industrie, Schweizerische chemische –, 45, 84, 118, 162, 204, 229, 278, 315, 352, 381, 405, 461
Industrie, Schweizerische Gesellschaft für chemische –, 46, 86, 119, 163, 205, 230, 279, 286, 289, 316, 353, 382, 406, 462; M 45, 349; N 83
Industrie, Sicherheitserziehung in der –, N 201
Industrieausrüstung; 1. Internationale Ausstellung für –, in Brüssel, 23. bis 31. Mai 1970, N 158
industrielle Chemie; 39. Internationaler Kongreß über –, in Bukarest, 7. bis 12. September 1970, N 202
INEL 71 (5. Internationale Fachmesse für Industrielle Elektronik), in Basel, 9. bis 13. März 1971, N 202, 313
Informationen, 41, 82, 116, 158, 201, 225, 277, 312, 350, 379, 401, 460
Infrared Spectroscopy, Chemical Applications of Far –, B 407
Ingenieur Biologe, Titel –, N 352
Ingenieure, Physikalische Chemie für Techniker und –, B 233
Ingenieure, Verein Deutscher –, N 43, 117, 159, 203, 277, 350, 351, 403
Ingenieurausbildung, Europäische Kommission für –, N 158
Ingenieurschulen, Verband der Dozenten an den deutschen –, N 158
Ingenieur- und Architekten-Verein, Schweizerischer –, N 82
Inorganic Chemistry; Progress in –, Vol. 11, B 464
Inorganic Chemists, Electrochemical Techniques for –, B 231
Inorganic Crystal Chemistry, B 47
Inorganic Reactions, Preparative –, Vol. 5, B 87
Inrescor (AG für industrielle Forschung und Strahlennutzung), Schwerzenbach, N 201, 313; V 376
Inselspital Bern, 12; C 377, 401
– Abteilung für Allergie und klinische Immunologie, 12
– Chemisches Zentrallaboratorium, C 401
– Dermatologische Klinik, C 377
Institut für Atomphysik, Cluj (Rumänien), 113
Institut für Gießereitechnik, Düsseldorf, N 41, 402
Institut für Kommunale Wirtschaft, Poznań (Polen), Forschungsanstalt, 221
Institut für Krebsforschung, Paris, C 41
Institut für Mikrobiologie, La Chaux-de-Fonds, C 277
Institut für Reaktorforschung; Eidgenössisches – (EIR), Würenlingen, C 225, 276, 378; N 41, 82, 277; V 21
Institut d'Optique, Paris, N 402
Institute of Chemistry of Ireland, N 117
Institute of Contemporary Arts (ICA), London, N 313
Institute of Petroleum, N 43, 117
Institution of Chemical Engineers, London, B 354; N 117

Instrumentalanalyse organischer Verbindungen, M 349
instrumentelle Methoden, Seminar über moderne –, N 379
instrumentellen Analyse, Fortschritte in der –, N 225, 350
Interkama 1971 (5. Internationaler Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik), in Düsseldorf, 14. bis 20. Oktober 1971, N 277
International Business Contact Club (i.b./c.c.), N 379, 402
International Confederation for Thermal Analysis, N 277
International Council of Scientific Unions Abstracting Board (ICSU AB), Paris, N 351, 380, 403
International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 34, B 232
International Series of Monographs in Organic Chemistry, Vol. 5, B 86
International Society of Fat Research, N 42
International Society of Heterocyclic Chemistry, N 313
International Summer Institute, N 42
International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), 285; N 82, 83, 116, 159, 225, 226, 277, 380
Internationale Gesellschaft für programmierte Instruktion (GPI), N 158
Interocean 70 (Internationaler Kongreß mit Ausstellung für Meeresforschung und Meeresnutzung), in Düsseldorf, 10. bis 15. November 1970, N 159
Interpack, 6. Internationale Messe für Verpackungsmaschinen, Verpackungsmittel und Süßwarenmaschinen, in Düsseldorf, 10. bis 16. Mai 1973, N 159
– 7. –, Frühjahr 1975, N 159
Introduction to Organic Chemistry, B 382
Inversion, Langsame – am pyramidal gebundenen Stickstoff, V 22
Iodide Addition, Luminescence Effects of – to Silver Bromide Emulsions, V 39
Iodide Addition, Sensitometric Effects of – to Silver Bromide Emulsions, V 39
Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, B 207
Ion Transport, Membranes and –, Vol. 1, B 463
ions argent, Effet de l'argent colloïdal sur la diffusion des – dans le chlorure d'argent, V 32
Ionenaustauscher, B 464
ionensensitiven Elektrode, Bestimmung von Fluor in organischen Substanzen mit Hilfe der –, V 40
Ipharmex (2. Internationale Apotheker-Fachmesse), in Basel, 2. bis 5. Oktober 1971, N 313
Ireland, Institute of Chemistry of –, N 117
ISLER O. M 349
Isocyansäureestern; En-Synthesen (substituierende Additionen) mit Cyansäureester, – und Chinonen an nichtbenzoiden Aromaten und Heterozyklen, 440; V 453
Isomerie, Stereometrie und – bei Kupfer- und Palladium-Rhodanid-Komplexen, V 446
Isomérisation et oxydation du *trans*-phyténal, 306
Isomerisierungen, Photochemische 1,4-Vinyl-cyclopropan- –, V 26
Isomerisierungsreaktionen, Valenz- – von Dienonoximen, V 24
isophytol, Réactions de type «Claisen» avec le phytol et l'–, 72
Isotopenproduktion, Bildung einer Abteilung – im EIR, C 225
ITO G. N 380
IUPAC (Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie), 285; N 82, 83, 116, 159, 225, 226, 277, 380
– 2. Internationaler Kongreß über die Chemie von Pestiziden, in Tel Aviv (Israel), 21. bis 26. Februar 1971, N 226
– Internationales Symposium über Makromolekulare Chemie, in Leiden (Niederlande), 31. August bis 4. September 1970, N 225
– 7. Internationales Symposium über Naturstoffe, in Riga (UDSSR), 21. bis 27. Juni 1970, N 159
– XXIII. Kongreß 1971, in Boston (Mass., USA), 25. bis 31. Juli 1971, N 226
– 7. Prager Symposium über Makromoleküle, 7. bis 10. September 1970, N 277
– 3. Symposium über Photochemie, in St. Moritz, 12. bis 18. Juli 1970, N 116
– Blue Book: Nomenclature Rules for Organic Chemistry, N 380
– Green Book: Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, N 380
– Red Book: Nomenclature Rules for Inorganic Chemistry, N 380

J

JAAG O. C 157, 158, 200; N 404
JACOT-GUILLARMOD A. V 454
JÄGER EMILIE, C 401
Jahrbuch für Chemische Industrie, 19. Ausgabe, N 277
Japan, Chemical Society of –, N 201
Japanisches Komitee Metallkorrosion, N 379
Jaquet, Basel, N 117
JARCHOW H. C 401
JEFFORD C.W. N 158
JEGER O. C 460
JENTSCHKE W.K. C 276
Joint Institute for Laboratory Astrophysics, Boulder (Colorado, USA), V 114
Joint ISF/AOCS World Congress, in Chicago, 27. September bis 1. Oktober 1970, N 42
JOLLÈS J. M 228
JONKER H. N 402, 460
JORDAN, C 82
JØRGENSEN C.K. C 312
Journal of Aerosol Science, N 203
Journal of Thermal Analysis, N 83
XXIIIes Journées Internationales d'Etudes des Eaux, in Liège, 28. und 29. Mai 1970, N 158
JUCKER E. C 116
JUNOD E. M 45
JUNOD P. N 42

K

K 71 (6. Internationale Kunststoffmesse), in Düsseldorf, 16. bis 23. September 1971, N 43
Käferinhaltsstoffes Cantharidin, Zur Biosynthese des –, V 33
KÄGI J. C 115
KÄGI K. 338
KAISER E. V 199
KAISER R. N 350
Kaiser-Wilhelm-Institut für Zellphysiologie, Berlin, C 350
KALDIS E. N 117
Kältekongreß; 13. Internationaler –, in Washington, 27. August bis 3. September 1971, N 226
Kältetechnischer Verein, Schweizerischer –, C 41
Kantonales Laboratorium Basel, C 82
Kantonschemiker Bern, N 379
KÄPPELI R. C 276
Karls-Universität, Prag, C 378
Karolinisches Institut, Stockholm, C 400
Karotten, Enzymatische Acylierung von Sterin-^{14}C-Glucosid durch ein lösliches Enzym aus –, 394; V 36
KARRER J. N 158
KARRER P. 283
Katalyse, Theoretische Grundlagen der heterogenen – an Halbleitern, N 202
Katalytische Aktivität verschiedener Metallion-Phthalocyanintetrasulfonate bei der Disproportionierung von H_2O_2, 195
katalytischen und enzymatischen Hydrierung, Mechanistische Studien zur –, V 114
KATZ B. C 400
KAUFMANN A. C 116
Kautschuk-Tagung; Internationale –, in Paris, 1. bis 5. Juni 1970, N 116
KELLER R. C 157
Kem-Tex 2 (Internationale Messe für chemietechnische Verfahrensausrüstung), in Kopenhagen, 1. bis 5. November 1971, N 313
– Kongreß: Wasser- und Luftverschmutzung, in Kopenhagen, 2. bis 4. November 1971, N 313
KENDREW J.C. N 158

Kernforschung, Europäische Organisation für – (CERN), C 277
Kernkraftwerken, Die Sicherheit von – und die Probleme der Radioaktivität, N 202
Kernresonanzspektroskopie, Studien der räumlichen Struktur von Proteinmolekülen mit magnetischer –, 409
Kernresonanzuntersuchungen, Magnetische – an Hämoproteinen, V 310
Ketene, Zur Chemie der –, 62
Ketones, Asymmetric Hydrogenation of –, 442; V 458
β-Ketosulfoxiden, Zur Photochemie von gesättigten –, V 456
KETTERER B. N 43
KIECHEL J.P. V 450
Kinetics and Mechanisms of Polymerization Series, Vol. 1, B 232
kinetische Methode zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der 1:1-Kupfer(I)-Komplexe mit Acetonitril und mit Chlorid, Eine –, 340
Kinetische Spektroskopie radikalischer Charge-Transfer-Komplexe, V 30
kinetischen Behandlung von Reaktionssystemen mit Gleichgewichten metastabiler Zwischenprodukte, Beitrag zur – (Hydrolyse von Chlortriazinen), V 458
KLEMM W. N 83
klinische Chemie, Schweizerische Vereinigung für –, M 349
klinischen Wissenschaft, Ausbildung auf dem Gebiet der –, N 83
KNEUBÜHL F. C 276
Knorr, Thayngen, C 81
KNOWLES J.S. 345
Koagulation und Stabilität disperser Systeme, B 318
Kobalt(II)-Chelate, Zur Reversibilität der Bindung von molekularem Sauerstoff an –, 76
Kobalt(II)-hydroxidsulfate, Kristallstruktur und thermisches Verhalten neuartiger –, V 445
KOCH C. N 460
Kodak-Pathé; Société –, Vincennes (France), Centre de Recherches, N 379; V 374
Kohlenhydrate und Kohlenhydratkomplexe, M 228
Kohlenhydratchemie: V. Internationales Symposium über –, in Paris, 17. bis 22. August 1970, N 116
Kohlenoxid, Reaktionen am komplexgebundenen – und Trifluorphosphin, V 375
Kohlenwasserstoffen, Komplexe von Organoaluminium mit elektronenaffinen –, 182
KOHLER S. M 227, 348
Kolloquium des Laboratoriums für Anorganische Chemie der ETH Zürich am 10. Juli 1969, 182
Kolloquium für Materialwissenschaften an der ETH Zürich, N 41, 402
Kolloquium; Photographisches – der ETH, Zürich, N 41, 82, 158, 201, 225, 379, 402, 460; V 39, 114, 311
Kolloquium des Theodor-Kocher-Instituts der Universität Bern, V 311
Kolloquium der Universität Zürich, Chemisches –, V 113, 197, 273, 275, 346
Komitee für Chemie, Schweizerisches –, 285, 289; M 44, 45, 349
Komplexe von Organoaluminium mit elektronenaffinen Kohlenwasserstoffen, 182
Konformation des Bicyclo[2,2,2]octan-Systems, V 22
KÖNIG, N 42
Königlicher Verein Flämischer Ingenieure, N 225
Koninklijke Nederlandse Jaarbeurs, Utrecht, N 42, 313
Koninklijke Nederlandse Chemische Vereiniging, N 313
Konservierungsmethoden in der Schweiz, Die Entwicklung der –, V 399
Kontrolle der Lebensmittel aus der Sicht der Lebensmittelindustrie, Die –, V 19
Kontrolle der Qualität, Europäische Vereinigung für – (EOQC), N 116
Konzentrationseinflüsse auf die Triplettbevölkerung und Triplettlebensdauer aromatischer Moleküle in Lösung, V 36
Kooperative Effekte in Multienzym-Komplexen, V 21
Koordinationsverbindungen, Anlagerung einzähniger Liganden an binukleare –, V 36
Koordinationsverbindungen; Reaktivität von –, XXI, 76
Koordinierendes Organ für die technologische Forschung in England, N 203
koordinierten Wassers, Die Substitutionsgeschwindigkeiten des – in Komplexen der Seltenen Erden, V 79
KORNBERG A. N 201
Korrosion, Arbeitsgemeinschaft –, N 461
Korrosion, Europäische Föderation –, 289; N 116, 158, 159, 350, 351, 402, 461
Korrosion und Korrosionsschutz, N 158
Korrosion von Metallen und Legierungen, N 379
Korrosion; Schutz von Stahlkonstruktionen gegen atmosphärische –, Tagung in Prag, 24. bis 26. November 1970, N 350
Korrosion; Woche der –, in Budapest, N 351
Korrosions- und Bewuchsprobleme der Metalle in Meer- und Brackwasser; Tagung der Arbeitsgemeinschaft Korrosion, in Travemünde, 22. bis 24. März 1972, N 461
Korrosionsinhibitoren; 3. Europäisches Symposium über –, in Ferrara, 14. bis 17. September 1970, N 159
Korrosionsprodukte, Feste – als permeationsselektive Membranen, 269
Korrosionsschutz durch organische Überzüge; Internationale Tagung in Budapest, 3. bis 8. Mai 1971, N 402
KOVÁTS E. SZ. M 44, 81; N 226
KRATKY O. N 460
KREBSER A. C 81; M 45
Krebses, Entstehung des –, C 41
Krebsforschung; Schweizerisches Institut für –, Lausanne, C 349
Krebsforschungszentrum; Deutsches –, Institut für Biochemie, Heidelberg, N 41; V 150
KRIEN G. N 43
Kristallen; Organische Halbleiter: elektrische und optische Vorgänge in organischen – und Polymeren, V 345
Kristalldiagnose, Theoretische Grundlagen der allgemeinen – im durchfallenden Licht, B 207
Kristallisation, Grundlagen und Technik, B 382
Kristallisation, eine Grundoperation der chemischen Verfahrenstechnik, N 351
Kristallographie; Schweizerische Gesellschaft für –, Sektion für Kristallwachstum, N 116
Kristallstruktur und thermisches Verhalten neuartiger Kobalt(II)-hydroxidsulfate, V 445
Kristálykémia, B 47
KROON M.A. M 228
Kühlzentrifuge, Sorvall- – RC-3, 124
KUHN H. N 225
KUHN J. V 448
Kühne H. M 44
Kunststoffproduzenten, Zusammenschluß von –, N 83
Kunststofftagung; 13. Deutsche –, in Mainz, 23. und 24. März 1971, N 202
Kunststoff-Tagung; Europäische –, in Paris, 1, bis 5. Juni 1970, N 116
KUNZ M. C 401
Max-Kunz-Preis für Textilchemie 1970 des Vereins Schweizerischer Chemiker-Coloristen, C 401
Kupferkomplexe von Bisamiden, V: Anlagerung einzähniger Liganden an binukleare Koordinationsverbindungen, V 36
1:1-Kupfer(I)-Komplexe, Eine kinetische Methode zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der – mit Acetonitril und mit Chlorid, 340
Kupfer- und Palladium-Rhodanid-Komplexen, Stereometrie und Isomerie bei –, V 446
Kurze Mitteilungen, 10, 69, 109, 146, 195, 220, 269, 287, 306, 340, 371, 394, 418; M 44
KUZEL H.J. 108

L

Laboratory for Macromolecular Science, Midland (Michigan, USA), N 380
Laboratory Techniques in Membrane Biophysics, B 122

Lack- und Anstrichfarben-Industrie, Neue Pigmente für die –, 48
Lack- und Farbenchemiker, Schweizerische Vereinigung der –, M 349
LAFITTE M. N 201
Landesmuseum Zürich, Chemisches Labor, N 402
LANDIS J. C 276
Landis & Gyr, Zug, N 117
LANDOLT K. N 404
LANDOLT M. V 199
LANDOLT R. N 404
LANG J. C 349
LÄNGLE E. N 402
Lasers, Anwendung eines He—Ne- – als Spektroskopielichtquelle in der Blitzlichtphotolyse, V 30
Laser-induced fluorescence as a method to study rotational energy transfer, V 114
Laserstrahlung, Berührungslose Messung von Strömungsgeschwindigkeiten mit –, 408
LÄUCHLI H. C 157
Leben, Moleküle und –, B 464
Lebensmittel; 4. Europäisches Symposium, in Prag, 6. bis 9. Juli 1971, N 379
Lebensmittel, Die Kontrolle der – aus der Sicht der Lebensmittelindustrie, V 19
Lebensmitteln, Aroma und Geschmack in –, N 352
Lebensmittelbestrahlung, Internationales Forschungsprojekt für –, N 380
Lebensmittelbuch, Schweizerisches –, 2. Band, Teil 1, 2. Lieferung, B 122; Teil 1 Schluß, 3. Lieferung, Kapitel 21, B 280
Lebensmittelbuchkommission, Schweizerische –, B 122, 280
Lebensmittelchemie; Handbuch der –, Band IV: Fette und Lipoide, B 280
lebensmittelchemische Fachtagung; Internationale –, in Wien, 14. bis 16. April 1971, N 379
Lebensmittelindustrie, Die Kontrolle der Lebensmittel aus der Sicht der –, V 19
Lebensmittelrechts in der Schweiz, Die Entwicklung des –, V 19
LE BRAS J. N 116
Lederindustrie-Chemiker, Verein Schweizerischer –, M 349
LEGOFF P. N 82
LEHN J.M. N 401
LEHNER H. N 201; V 40
Lehrfilme über moderne analytische Trennmethoden, N 202
Lehrprogramm Chemie, Band 1, dazu Lehrerhandbuch, B 206
LELOIR L. C 400
LE MEN J. V 450, 451
LEONARD N.J. N 225
Lettische Akademie der Wissenschaften, N 159
LEVY J. V 450
Lewis-Säuren, Stabile organische elektrisch-neutrale –, 165
lichtinduzierte Umlagerungen bizyklischer Epoxide, Thermische und –, V 457
LIEBECQ C. N 117
LIEBMANN H. N 159, 350
Liganden, Mechanismus der Autoxidation von Komplexen mit einzähnigen –, V 36
Ligandsphäre von Metallionen, Synthese von Heterozyklen in der –, 431; V 447
LIPPERT, N 159
Liquid-Solid Chromatography, Thermographic Monitoring of Fractionation in –, 371
Lithiation, Selective Side Chain – of Toluene and Methylpyridines, 109
Lithium Corporation of America, Bessemer City (North Carolina, USA), 111
lits fluidisés, Application des – en électrochimie, V 156
LÖFFEL J.-J. C 312
LOHMANN A. N 225
LOHSE H.-H. 108
LONDON F. C 460
Löslichkeit von Indiumsulfid, Die –, 424; V 446
Löslichkeit von $MnCO_3$, Potentiometrische Untersuchung der – (Rhodochrosit), V 32
Lösung, Konzentrationseinflüsse auf die Triplettbevölkerung und Triplettlebensdauer aromatischer Moleküle in –, V 36
Lösung, Struktur von Rinderleber-Glutaminsäuredehydrogenase in –, V 198
Lötfittings AG, Obersiggenthal bei Baden, N 83
LOWENTHAL S. N 402
Lubrication Mineral Oils, Identification of Organic Additives in –, 371
LUCKEN E.A.C. N 401, 460
LUDI A. C 224, 276; V 32
LÜDIN M. C 312
LUDWIG W. 246
Luftoxydation des Eisen-II-Carbonats, Über die Wirkung von Al^{3+}-Ionen auf die Struktur der bei der – entstehenden Eisen-III-Hydroxide, 221
Luftüberwachungs-Kontrollsystem, Automatisches –, 384
Luminescence Effects of Iodide Addition to Silver Bromide Emulsions, V 39
LYNEN F. V 21

M

Macromolecular Chemistry; Advances in –, Vol. 2, B 354
Macromolecular Chemistry; Reviews in –, Vol. 4, B 317
Macromolecular Science; Laboratory for –, Midland (Michigan, USA), N 380
Macromolecules, Optical Rotatory Dispersion of Protein and other –, B 234
Macromolecules and Particles, Modern Separation Methods of –, B 232
macro-Plastic; 5. Internationale Kunststoff- und Gummimesse –, in Utrecht, 29. Oktober bis 5. November 1970, N 313
Dr. W. Mäder AG, Killwangen, N 41
Magnetic Resonance in Biological Systems; IV. International Conference on –, in Oxford (England), 26. August bis 2. September 1970, N 116
magnetischer Kernresonanzspektroskopie, Studien der räumlichen Struktur von Proteinmolekülen mit –, 409
Magnetische Kernresonanzuntersuchungen an Hämoproteinen, V 310
Maischeerwärmung, Über den Einsatz der – für die Bereitung von Rotweinen und von Spirituosen, V 399
maîtres secondaires, Cours romand de perfectionnement de chimie pour –, N 403
makromolekularen Werkstoffe, Biologische Zerstörung der –, B 463
MALISSA H. N 350
Mangans, Oxide und Oxidhydroxide des drei- und vierwertigen –, 49
Mannit in Wein, Über das Vorkommen von –, V 400
MANSER W. V 40
Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, N 380
Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass., USA), Departments of Chemistry, N 83
Massenspektrometer, On-Line-Computer-Betriebssystem für ein niederauflösendes –, 437; V 448
Massenspektrometrie in der Alkaloidchemie, V 21
Massenspektroskopie, Arbeitsgemeinschaft – der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, N 42
Massenspektroskopie; 3. Internationale Konferenz über –, in Brüssel, 31. August bis 4. September 1970, N 42
MATEJEC R. N 201, 225
Materialprüfungen der Technik, Schweizerischer Verband für die –, M 349; N 402
Materialwissenschaften, ETH-Kolloquium für –, N 41, 402
Mathematik für Naturwissenschaftler, B 233
Mathematik- und Physikstudenten an der ETH, Studienbegleiter Orientierung für die –, N 43
Mathematiker und Physiker, Verein der – (VMP), N 43
MAYER W. V 26
MAYNARD C.H. N 117
MAYNIER H. N 402
McCANE R.A. C 378
McELHINNEY R.S. N 159
Mechanical Engineers, American Society of –, N 158
Mechanisms, Organic Reaction – 1968, B 120

Mechanismus der Autoxidation von Komplexen mit einzähnigen Stickstoffliganden, V 36
Mechanismus und Stereochemie der Hydroxy-methylglutaryl-CoA-Reduktase-Reaktion, V 449
Mechanistische Studien zur katalytischen und enzymatischen Hydrierung, V 114
Medex 71 (Kongreß für das gesamte Gebiet des Bio-Engineering), in Basel, 9. bis 13. März 1971, N 202, 313
Medical Chemistry; European Meeting on –, in Brüssel, N 313
Medicine, National Library of –, N 160
Mediziner und Naturwissenschaftler, Praktikum der Physiologischen Chemie für –, B 232
medizinische Chemie; Europäische Tagung über –, in Brüssel, 14. bis 17. September 1970, N 82
medizinisches Forschungszentrum in Genf, Ein –, N 83
Meer- und Brackwasser, Korrosions- und Bewuchsprobleme der Metalle in –, N 461
Meerestechnik – Marine Technology, neue deutsch-englische Zeitschrift für Meerestechnik, N 203
Melaninproblem, Cyclodopa und das –, V 32
MELLANBY K. N 314
$[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2]^{x+}$, Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen –, 99
Membrane Biophysics, Laboratory Techniques in –, B 122
Membranen, Feste Korrosionsprodukte als permeationsselektive –, 269
Membranes and Ion Transport, Vol. 1, B 463
Membranes, Pore-Model Versus Free Volume Concept for Interpretation of Transport Through Polymer –, V 274
Membranelektrode, Antibiotika- – zur selektiven Erfassung von Ammoniumionenaktivitäten, 372
Mensch und Arbeit, Ausstellung –, N 202
menschlichen Galle, Die Chemie der Bilirubinkonjugate der –, V 199
Mesontheorie, C 460
Meß- und Regelprobleme; 2. Internationale Tagung und Ausstellung über –, in Brüssel, 24. bis 28. Mai 1971, N 225
Messung, Berührungslose – von Strömungsgeschwindigkeiten mit Laserstrahlung, 408
Metaboliten des Antidiabetikums Ro 6-4563, Synthese von –, V 452
Metaboliten von II S 592 (Tavegyl), Strukturaufklärung der – nach Verabreichung an Ratten, V 35
Metal Centers, Hydrogen and Methyl Group Transfers over Transition –, V 153
Metal Complexes, Ion Exchange and Solvent Extraction of –, B 207
Metal Research, Swedish Institute for –, N 379
Metalle in Meer- und Brackwasser, Korrosions- und Bewuchsprobleme der –, N 461
Metallcarbonate, Zur Thermodynamik der –, V 32
Metallionen und H_2O_2, 23. Mitteilung über –, 195
Metallionen, Synthese von Heterozyklen in der Ligandsphäre von –, 431; V 447
Metallion-Phthalocyanintetrasulfonate, Katalytische Aktivität verschiedener – bei der Disproportionierung von H_2O_2, 195
Metallkomplexe mit α,ω-Bis(2-pyridyl)-alkanen, 433; V 447
Metallkomplexe, Synthese und Reaktionen neuartiger porphinoider –, V 148
Metallkomplexen, Thermodynamische Untersuchungen von – mit Pyridinliganden, 427; V 446
Metallkorrosion; 5. Internationaler Kongreß über –, in Tokio, 21. bis 27. Mai 1972, N 379
Metallkunde, Theoretische –, B 232
Metallo-enzymes and Catalysis, V 155
metallorganische Komplexe; Symposium über –, Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, in Fribourg, 28. Februar 1970, N 82; V 151
method to study rotational energy transfer, Laser-induces fluorescence as a –, V 114
Methode in der präparativen anorganischen Chemie, Hydrothermalsynthesen in sauren Medien als –, V 38
Méthodes, B 123
Methods of Analysis, Enzymatic –, B 232
Methyl Group Transfers, Hydrogen and –, over Transition Metal Centers, V 153
1,1′-*n*-Methylen-bis-(3-äthyl-benzimidazol-2)-triazatrimethin-cyaninperchloraten, Synthese und Stereochemie von –, V 26
α-méthylène butyrolactones, Préparation des – par réaction de RÉFORMATSKY, V 35
N-Methylindol, ESR-Spektrum von –, V 31
Methylpyridines, Selective Side Chain Lithiation of Toluene and –, 109
MEYER K. C 459
Michigan Foundation for Advanced Research, Midland (Michigan, USA), Laboratory for Macromolecular Science, C 349; N 380
Micro 70 (optische und Elektronenmikroskopie), Ausstellung mit Tagung, in London, 14. bis 18. September 1970, N 159
Micromesure, N.V., The Hague (Netherlands), 356
Microscopy, High Voltage Electron –, N 379
MIESCHER E. C 401
Friedrich-Miescher-Preis 1970, C 377
Mikroanalytiker, Gesellschaft Schweizerischer –, M 44, 349; N 201, 225, 350; V 40, 376
Mikrobiologie; Institut für –, La Chaux-de-Fonds, C 277
Mikrochemie; VI. Internationales Symposium für –, in Graz, 7. bis 11. September 1970, N 225
Milchproduzenten, Zentralverband schweizerischer –, C 378
Mineral Oils, Identification of Organic Additives in Lubrication –, 371
minérale, Nouveau traité de chimie –, Tome XV, 5e fascicule, B 407
Mineralogische Gesellschaft, Deutsche –, C 401
Mises au point de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique, 19e série, B 316
MITCHELL N. 164
Mitochondrial Acids, Structure and Function of –, M 228
Mitteilungen aus Industrie und Handel, 48, 88, 124, 164, 208, 235, 280, 320, 356, 383, 408, 464
Mitteilungen, Kurze –, 10, 69, 109, 146, 195, 220, 269, 287, 306, 340, 371, 394, 418; M 44
Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, M 44, 84, 117, 162, 203, 226, 278, 314, 380, 405, 461
Mittelschulchemieunterrichtes, Gegenwärtiger Stand und Zukunftsprobleme des –, 264; M 44
$MnCO_3$ (Rhodochrosit), Potentiometrische Untersuchung der Löslichkeit von –, V 32
Modern Separation Methods of Macromolecules and Particles, B 232
Moderne instrumentelle Methoden; Seminar der Berner Chemischen Gesellschaft im Wintersemester 1970/71, N 379
MOEDRITZER K. N 351
MOHLER H. C 81
moléculaire, Spectroscopie atomique et –, B 383
Molecular Complexes, B 318
Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria, B 121
Molecules, Transfer and Storage Energy by –, B 123
Molekularbiologie, Biochemie und Biophysik, Band 5, B 234
Molekularbiologie und Evolution, V 78
Molekularstruktur, Antigenfunktion und –, 10; V 36
Moleküle, Konzentrationseinflüsse auf die Triplettbevölkerung und Triplettlebensdauer aromatischer – in Lösung, V 36
Moleküle und Leben, B 464
MOLL H. C 224; N 401, 460
MÖLLER G. N 379
Gebrüder Möller, Glasbläserei, Zürich, 374
Molten Salts, B 123
Monographs in Organic Functional Group Analysis, Vol. 2, B 318
Monosaccharid-Systemen, Acyloxonium-Ion-Umlagerungen an Polyol- und –, 290

Monsanto Company, 397; N 351
– Organic Chemicals Division, Rubber Chemicals Research Laboratory, Akron (Ohio), 397
– St. Louis (USA), N 351
Monsanto Research S.A., Zürich, C 116; V 153
MONTAVON R. N 201
MOOTZ D. 219
MORET M. C 116
MORSIER A. DE, N 160
MRC Laboratory of Molecular Biology, Cambridge (England), N 158; V 79
Mosse-Annoncen AG, 283; M 349
mt (Meerestechnik – Marine Technology), N 203
Mucoide von Zelloberflächen, Über –, M 228
MÜLLER K. V 22
MÜLLER R. C 82
MÜLLER-VONMOOS M. N 277
Müller & Krempel AG, Bülach/Carouge, 464
Multienzym-Komplexen, Kooperative Effekte in –, V 21
Münchener Messegelände, N 116, 158
MURP C.B. N 43
MUSSO H. N 379
Musterkarten, Neue Farbstoffe und –, 48, 88, 124, 164, 208, 235, 280, 320, 356, 383, 408
Mustermesse, Schweizer –, 288; M 349; N 82, 116, 202, 225, 313, 402
– 1971, 17. bis 27. April, N 402

N

Nachweis von Fremdeiweiß in Fleischwaren, V 399
Otto-Naegeli-Preis, C 157
National Academy of Sciences, National Research Council, Washington, N 226
Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Schweizerischer –, 12, 18, 77, 113, 196, 374, 431, 436; C 115, 157; V 25, 26
National Institute of Mental Health, Bethesda (Maryland), C 400
National Library of Medicine, N 160
National Science Foundation, 363
NATO Advanced Study Institute, N 42, 116
Natural Products, B 230
Naturforschende Gesellschaft; Schweizerische –, Jahresversammlung 1970, in Basel, 16. bis 18. Oktober, N 313
«naturrein» und «natürlich», Betrachtungen zur Verwendung der Begriffe –, V 20
Naturschutzjahr 1970, N 404
Naturstoffe; Fortschritte der Chemie organischer –, Band XXVII, B 231
Naturwissenschaftler, Mathematik für –, B 233
Naturwissenschaftler, Praktikum der Physiologischen Chemie für Mediziner und –, B 232
naturwissenschaftlich-technischen Entwicklung, Die Zukunft der –, N 351
NÉEL L. C 400
NÉMETHY G. N 401
Nestlé Alimentana S.A., Vevey, C 41; N 43
Nestlé, Vevey; Laboratoire de Recherche des Produits –, V 20
Netherlands Universities Foundation for International Cooperation (NUFFIC), N 202
NEUENSCHWANDER M. N 401
Neutronenaktivierungsanalyse, N 201; V 376
Neutronenbeugung an $D_3Co(CN)_6$; eine Struktur mit einer kurzen Wasserstoffbrücke, V 32
NICOLET F.L. N 403
$[Ni(en)_2][Pd(CN)_4]$, Struktur und Spektren von – und analogen Doppelkomplexen, V 32
NIGGLI E. C 401
Nitro and Nitroso Groups; The Chemistry of the –, Teil I, B 124
nitrogen, X-ray analysis of a system containing a slowly inverting pyramidal –, V 22
NMR-Untersuchungen der räumlichen Struktur von Proteinmolekülen, M 228
Nobelpreis für Chemie 1970, C 400
– für Medizin 1970, C 400; 1931, C 350
– für Physik 1970, C 400; 1954, C 82
Nobelpreisträger in Lindau; 20. Tagung der –, 29. Juni bis 3. Juli 1970, N 159
NOLTES J.G. N 83
Non-Stoichiometric Compounds, B 123
NORDMANN C. Erratum 48
North American Catalysis Society, N 461
Notre Dame, Universität, C 379
– Wissenschaftspreis, C 379
Nouveau traité de chimie minérale, Tome XV, 5e fascicule: Transuraniens, B 407
NOWACKI W. 108
NOWEA, Düsseldorfer Messegesellschaft, N 43, 116, 159, 277
Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, Applications of –, B 86
Nuclear Spin Selection in Free Radical Reactions, V 197
Nucleic Acid Chemistry, Synthetic Procedures in –, Vol. 1, B 231
Nucleotide Sequences in RNA, V 79
Nucleotiden, Synthese von – mit 2(1H)-Pyridon, V 452
NUFFIC (Netherlands Universities Foundation for International Cooperation), N 202
Nukleinsäuren, M 228

O

Oberzolldirektion; Eidgenössische –, Bern, 372
OCCA 22, Fachausstellung der Farben- und Druckfarbenindustrie, in London, 27. bis 30. April 1970, N 158
Odour Perception; International Summer Course on –, in Utrecht, 23. August bis 5. September 1970, N 202
Oerlikon-Bührle-Gruppe, N 461
OESTERLE K.M. N 41
Öffentliche Freifach-Vorlesungen an der ETH Zürich, N 402
Oil Chemists' Society, American –, N 42
Oil and Colour Chemists' Association (OCCA), N 158
Oils, Identification of Organic Additives in Lubrication Mineral –, 371
Oklahoma State University, Stillwater, Department of Chemistry, B 230
Ökologische Chemie; Institut für –, Birlinghoven (Deutschland), N 159
Olefins, The Addition of Halocarbenes to Bridged Bicyclic –, 357
OLIVIER L. V 451
OLLIS W.D. N 158
Olympia, Messegelände, London, N 158, 379
On-Line-Computer-Betriebssystem für ein niederauflösendes Massenspektrometer, 437; V 448
Operations Research; Tagung über –, in Zürich, 23. bis 25. September 1970, N 312
Optical Rotatory Dispersion of Protein and other Macromolecules, B 234
optische Aktivität der höheren Helicene, Über die –, V 448
optische Vorgänge in organischen Kristallen und Polymeren; Organische Halbleiter: elektrische und –, V 345
optischen Aktivität, Die Berechnung der – mit semiempirischen Wellenfunktionen, V 37
or(I), Complexes de l'– avec les acides aminés et les protéines, V 374
Orbisphere Corporation, Cologny/Genève, V 345
Organic Additives, Identification of – in Lubrication Mineral Oils, 371
Organic Chemistry, Advances in –, Vol. 5, B 120
Organic Chemistry, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in –, B 86
Organic Chemistry, Introduction to –, B 382
Organic Chemistry; Progress in Physical –, Vol. 7, B 317
Organic Mass Spectrometry, N 226
Organic Reaction Mechanisms 1968, B 120
Organic Solid State Chemistry; 2nd International Conference on –, in Rehovot (Israel), 14. bis 18. September 1970, N 116
Organic Substances of Natural Origin, Vol. 2, B 407
Organic Synthesis; Reagents for –, Vol. 2, B 231
Organique, Chimie –, B 87

organique, La chimie – par les exercices et les problèmes, B 121
Organische Chemie, B 122
Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 12, B 463
organische elektrisch-neutrale Lewis-Säuren, Stabile –, 165
Organische Halbleiter: elektrische und optische Vorgänge in organischen Kristallen und Polymeren, V 345
organischen Substanzen, Bestimmung von Fluor in – mit Hilfe der ionensensitiven Elektrode, V 40
organischer Naturstoffe; Fortschritte der Chemie –, Band XXVII, B 309
organischer Substanzen, Charakterisierung der Glasbildungsfähigkeit –, V 454
organischer Verbindungen, Anwendung von Computern bei der Strukturaufklärung – mit Hilfe spektroskopischer Methoden, 388
organischer Verbindungen, Energietransfers in der Photochemie –, V 148
organischer Verbindungen, Neuere Entwicklungen in der Photochemie –, V 312
Organoaluminium, Komplexe von – mit elektronenaffinen Kohlenwasserstoffen, 182
organomagnésiens, Action d'– sur le tétrabutoxytitane, 17
Organometall-Pseudohalogeniden, Präparative und spektroskopische Probleme bei –, V 151
Organometallverbindungen in der Biochemie: Zum Wirkungsmechanismus von Vitamin-B_{12}-Coenzymen, V 153
Organometallic Compounds, Formula Index to the Second Edition of Volumes I to III, B 279
Organometallics in Chemical Synthesis, N 83
organométalliques; Etudes sur les composés –, VI, 17; VII, 271
organométalliques, Quelques nouveaux composés – du tétracarbonyle d'osmium, V 151
ORTHS K. N 41
osmium, Quelques nouveaux composés organométalliques du tétracarbonyle d'–, V 151
Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie im Verein Österreichischer Chemiker, N 225, 350
Österreichischer Chemiker, Verein –, N 225, 350, 379
Österreichisches Chemiefaser-Institut, Wien, N 158
OSTWANDEL E. F. N 42
OSWALD R. 424
OTH J. F. M. N 158; V 81
OTTINGER C. N 41
O_2-Übertragung, Photosensibilisierte – in Gegenwart oder mittels β-Carotin unter Ausschluß von Singulett-Sauerstoff? 13; V 29
Oxidation, Periodate – of Diol and other Functional Groups, B 318
Oxide und Oxidhydroxide des drei- und vierwertigen Mangans, 49
oxydation du *trans*-phyténal, Isomérisation et –, 306
oxyde d'étylène, Contribution à l'analyse des résidus formés pendant la fumigation par l'–, V 20

P

Palladium-Rhodanid-Komplexen, Stereometrie und Isomerie bei Kupfer- und –, V 446
PANKNIN W. N 402
papain, Structure of –, M 228
[2.2] Paracyclophan, Birch-Reduktion von –, 69
Parke, Davies & Co., Ann Arbor, Research Laboratories, B 355; N 313
Partialsynthese des Batrachotoxinins, Fortschritte in der –, V 453
Partialsynthese von 5β,19-Epoxyäthanoimino-Steroiden, Die –, V 24
Particles, Modern Separation Methods of Macromolecules and –, B 232
PATAT F. M 348
Pathé-Kodak, Laboratoire de recherche, N 201
PAULI, C 82
PAULSEN H. N 41
PAVEL J. V 40
Pennsylvania State University, B 407
Pentazadienen, Über den Zerfall von – in protischen Medien, V 26
Peptide; Aminosäuren, –, Proteine, B 318
Peptide und Proteine; Tagung über –, in Lüttich, 15. und 16. Januar 1971, N 117
PERCHERON F. N 116
Peter Peregrinus, Ltd., Stevenage, N 203
Pergamon Press, Oxford/London, N 203
Periodate Oxidation of Diol and other Functional Groups, B 318
Periodensystem der Elemente; Das –: Entwicklungsgeschichte und Auswirkungen, V 311
Periodic System of Chemical Elements, The –, B 87
permeationsselektive Membranen, Feste Korrosionsprodukte als –, 269
Pestiziden; Internationales Symposium über Metabolismus von – und ihr Verhalten unter Umweltsbedingungen, in Bonn/Birlinghoven, 8. bis 11. September 1970, N 159
Pestiziden, Über die Verteilung der Rückstände von chlorierten –, V 20
Petroleum, Institute of –, N 43, 117
Petroleum Research Fund, 363
Petroleum for the Welfare of Mankind, N 402
PETRY G. N 117
Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel; Chemie der –, Band 1, B 317
Pharmaceutical Society of Japan, N 313
Pharmacognosy, American Society of –, N 42
Pharmakopöen; Spurenelemente: Anforderungen der – und Bestimmungsmethoden, N 201; V 376
Pharmazeutische Gesellschaft, Deutsche –, N 313
Phenyl-Enhydrazine als reaktive Zwischenprodukte bei der Indolsynthese nach FISCHER, V 25
1-Phenyl-pyrazol, Die Deprotonierung von – mit Grignard-Reagenz, V 455
Philips AG, Zürich, 88
Philips Forschungslaboratorium, Eindhoven, 384; N 402, 460
Philips Zentrallaboratorium, Aachen, V 38
PHILIPSBORN W. v. 246; C 115
Phomin, Zur Biogenese des Antibiotikums –, V 450
Phosphors; Beiträge zur Chemie des Aluminiums, Siliciums und –, V 198
Phosphor-Stickstoff-Chemie, Sechs- und achtgliedrige Ringsysteme in der –, B 233
Phosphorus Chemistry, Topics in –, Vol. 6, B 230
Photochemie von gesättigten β-Ketosulfoxiden, Zur –, V 456
Photochemie organischer Verbindungen, Energietransfers in der –, V 148
Photochemie organischer Verbindungen, Neuere Entwicklungen in der –, V 312
Photochemische 1,4-Vinyl-cyclopropan-Isomerisierungen, V 26
Photodecarbonylierung von α-Arylaldehyden, Die –, V 457
Photographie; III. Internationaler Kongreß für – und Film in Industrie und Technik, in Köln, 6. bis 8. Oktober 1970, N 277
Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich, 125; N 41, 82, 158, 201, 225, 379, 402, 460; V 39, 114, 311
photographische Superadditivitätseffekte, Redoxkatalyse als Ursache für –, V 311
Photography; Unlikely –, Exhibition in London, Spring 1971, N 313
photokina (Internationale Weltmesse der Photographie), N 277
Photolyse, Anwendung eines He–Ne-Lasers als Spektroskopielichtquelle in der Blitzlicht–, V 30
Photolyse von α-Sulfonyloxyketonen, Neue Ergebnisse der –, V 27
Photosensibilisierte O_2-Übertragung in Gegenwart oder mittels β-Carotin unter Ausschluß von Singulett-Sauerstoff? 13; V 29
Phthalimido-Nitrene, Generation of – and its Reactions, V 23
Phthalocyanintetrasulfonate, Katalytische Aktivität verschiedener Metallion- – bei der Disproportionierung von H_2O_2, 195

Physical Organic Chemistry; Progress in –, Vol. 7, B 317
Physikalische Chemie, B 317
Physikalische Chemie, Teil I: Einführung in die Gastheorie, Quantentheorie, Thermodynamik, B 123
Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure, B 233
Physikalisch-chemische Trenn- und Meßmethoden, Band 15, B 123
Physiologischen Chemie, Praktikum der – für Mediziner und Naturwissenschaftler, B 232
physique, Elements de chimie –, B 123
phytol et l'isophytol, Réactions de type «Claisen» avec le –, 72
PICTET J.M. N 380
PIERRON C. V 450
Pigmente für die Lack- und Anstrichfarben-Industrie, Neue –, 48
Pigmentfarbstoffen, Über Strukturaufklärung von – mit kombinierter Spektroskopie, 1
PINO P. N 42, 201; V 152
Max-Planck-Institut, N 380
Max-Plank-Institut für experimentelle Medizin, Göttingen, N 401
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, 16, 182; V 29
– Abteilung Strahlenchemie, 16, 165
Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen, N 158
Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen, N 75, 239
Max-Planck-Institut für Zellchemie, München, V 21
Max-Planck-Medaille, C 224
Planta-Jenny & Co., Berlingen (Thurgau), 320
Plastidiale DNS, M 228
Plastiques, Association Française des Ingénieurs de Caoutchouc et des –, N 116
PLATTNER E. N 41
plomb, Les dépôts de – sur la végétation le long des autoroutes. Essais d'affouragement de vaches laitières avec du foin souillé par du plomb, V 398
Polyaminozucker; Di- und –, 16
Polyazofarbstoffen, Reaktionsmechanismus der Bildung von –, C 401
Polycyclic Derivatives of 1,2-Dithiole and Diselenole, V 275
Polymer Membranes, Pore-Model Versus Free Volume Concept for Interpretation of Transport Through –, V 274
Polymer Science and Technology; Encyclopedia of –, Vol. 10, B 119; Vol. 11, B 234
Polymeren, Neue Reaktionen mit –, V 149
Polymeren; Organische Halbleiter: elektrische und optische Vorgänge in organischen Kristallen und –, V 345
Polymers, Characterization and Analysis of – by Gas Chromatography, B 206
Polymers; New Industrial Uses for – in Europe in 1970–1980, Symposium in Brüssel, 20. und 21. Oktober 1971, N 379
Polymerisation, B 121
polymerization, The present state of the stereospecific –, N 42
Polymerization, Vinyl –, Part II, B 232
Polymorphismen; Glykoproteine, –, M 228
Polyensäuren im Hühnerei, Die Herkunft der –, V 20
polynuklearer Übergangsmetallcyanide, Die Strukturchemie –, V 445
Polyol- und Monosaccharid-Systemen, Acyloxonium-Ion-Umlagerungen an –, 290
Polyvinyl-Chlorid, seine Bildung und seine Eigenschaften, N 277
PONTREMOLI S. N 42
Pore-Model Versus Free Volume Concept for Interpretation of Transport Through Polymer Membranes, V 274
porphinoider Metallkomplexe, Synthese und Reaktionen neuartiger –, V 148
PORTMANN A. 424
Potentiometrische Untersuchung der Löslichkeit von $MnCO_3$ (Rhodochrosit), V 32
POURADIER J. N 201
Praktikum der Physiologischen Chemie für Mediziner und Naturwissenschaftler, B 232
Präparative und spektroskopische Probleme bei Organometall-Pseudohalogeniden, V 151
präparativen anorganischen Chemie, Hydrothermalsynthesen in sauren Medien als Methode in der –, V 38
Pratt Institute, Brooklyn, B 407
Praxis der Abwasserreinigung, B 233
Preis für moderne Ernährung, Internationaler –, C 378
Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, M 84, 117, 162, 204, 227, 349
Préparation des α-méthylène butyrolactones par réaction de RÉFORMATSKY; synthèse de l'acide protolichéstérinique, V 35
préparation et réactivité; Chloroindolénine de la Tabersonine: –, V 450
Preparative Inorganic Reactions, Vol. 5, B 87
Primärstrukturen, Evolution von –, M 228
PRINZBACH H. V 26
Pro Aqua – Pro Vita; Internationale Fachmesse für Gesundheitstechnik, Wasser, Abwasser, Müll, Luft, Lärm, in Basel, 8. bis 12. Juni 1971, N 313
Probleme der Chemieausbildung an der Hochschule, 246; M 44
problèmes, La chimie organique par les exercices et les –, B 121
Procedures, Synthetic – in Nucleic Acid Chemistry, Vol. 1, B 231
Produkte aus Erdöl, Chemische –, B 354
programmierte Instruktion, Internationale Gesellschaft für – (GPI), N 158
Progress in Boron Chemistry, Vol. 3, B 317
Progress in Drug Research, Band 13, B 355
Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 11, B 464
Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 7, B 317
Progress in Separation and Purification, Vol. 2, B 232
Protein Structure and Function; International Summer Course on –, in Venedig, 20. August bis 1. September 1970, N 42
Protein Synthesis, Elements of –, B 463
Proteine, M 228
Proteine; Aminosäuren, Peptide, –, B 318
Proteine and other Macromolecules, Optical Rotatory Dispersion of –, B 234
protéines, Complexes de l'or (I) avec les acides et les –, V 374
Proteinmolekülen, NMR-Untersuchungen der räumlichen Struktur von –, M 228
Proteinmolekülen, Studien der räumlichen Struktur von – mit magnetischer Kernresonanzspektroskopie, 409
protischen Medien, Über den Zerfall von Pentazadienen in –, V 26
protolichéstérinique, Synthèse de l'acide –, V 35
Protonübertragungen, Untersuchungen über den Übergangszustand basenkatalysierter –, V 23
Prototropic Tautomerism of Heteroaromatic Compounds, The –, 134; Erratum, 236
Pt(II)-olefine Complexes, Asymmetric Induction Phenomena in some –, V 152
Pulsradiolyse von Brombenzol: Nachweis von Charge-Transfer-Komplexen mit Bromatomen, V 30
Pyranosid- und Furanosiduronat-Derivaten, β-Eliminierungsreaktion bei einigen –, V 273
pyrazines, Dosage des – dans les aliments, V 20
Pyrazolon-(5)-trimethin-oxonole, Neues Verfahren zur Darstellung α-substituierter –, 146
Pyridinliganden, Thermodynamische Untersuchungen von Metallkomplexen mit –, 427; V 446
Pyridon, Synthese von Nucleotiden mit 2(1H)- –, V 452
Pyrimido(1,2-b)-pyridazinone, Über die Struktur der –, 418

Q

Qualitätsförderung, Schweizerische Gesellschaft für – (SGQF), N 116
Qualitätskontrolle; 14. Jahreskongreß der Gemeinschaft für –, in Lausanne, 16. bis 18. Juni 1970, N 116
Qualitätskontrolle als Teil eines Regelvorgangs, V 399

Quantenelektrodynamik, C 460
Quantentheorie; Einführung in die Gastheorie, –, Thermodynamik, B 123
Quantitative gas-chromatographische Analyse der Wasserstoffisotopen H_3, HD, D_2 auf geätztem Glas, 112
Quantum Chemistry; International Summer Institute in –, in Uppsala, 26. Juli bis 9. August 1970, und in Beitostølen (Norwegen), 10. bis 29. August 1970, N 42
Quecksilberkomplexe, Silber- und – von Thioäthern, V 447
Queen's Award to Industry, C 224
Quenching cétonique de la fluorescence du *p*-terphényle, V 38

R

racémisation et échange de deutérium dans des complexes macrocycliques; Azote asymétrique: –, V 455
Radiation Chemistry, Advances in –, Vol. 1, B 354
Radikale mit entartetem Grundzustand, V 448
Radioaktive Spaltprodukte und ihre Bedeutung in der Ernährung, V 21
Radioaktivität; Informationstagung über die Sicherheit von Kernkraftwerken und die Probleme der –, in Bern, 5. und 6. November 1970, N 202
Radioisotopes in Clinical Medicine and Research; Symposium on Dynamic Studies with –, in Rotterdam, 31. August bis 4. September 1970, N 116
Radiometrie in der Textilindustrie, Zentralstelle für –, N 380
RAI (Internationales Kongreßzentrum, Amsterdam), N 313
RAIS J. C 115
RAMEY K. C. 388
RAMSEYER H. C 312
Rascher & Cie. AG, Verlag, Zürich, 286
Rationalisierungskuratorium der Deutschen Wirtschaft (RKW), N 158
Ratten, Strukturaufklärung der Metaboliten II S 592 (Tavegyl) nach Verabreichung an –, V 35
räumlichen Struktur von Proteinmolekülen, Studien der – mit magnetischer Kernresonanzspektroskopie, 409
Reaction Mechanisms, Organic – 1968, B 120
réaction de RÉFORMATSKY, Préparation des α-méthylène butyrolactones par –, V 35
Reactions, Generation of Phthalimido-Nitrene and its –, V 23
Reactions, The Mechanisms of – in Solution; Internationale Konferenz, in Canterbury (England), 20. bis 25. Juli 1970, N 42
Reactions, Nuclear Spin Selection in Free Radical –, V 197
Reactions, Preparative Inorganic –, Vol. 5, B 87
Réactions de type «Claisen» avec le phytol et l'isophytol, 72
réactivité; Chloroindolénine de la Tabersonine: préparation et –, V 450
Reactivity of Solids; 7th International Symposium on the –, in Bristol (England), 17. bis 21. Juli 1972, N 402
Reagents for Organic Synthesis, Vol. 2, B 231
Reaktionen am komplexgebundenen Kohlenoxid und Trifluorphosphin, V 375
Reaktionen neuartiger porphinoider Metallkomplexe, Synthese und –, V 148
Reaktionen mit Polymeren, Neue –, V 149
Reaktionen, Die Untersuchung schneller biochemischer –, N 158
Reaktionsmechanismen von Reaktivfarbstoffen, C 400
Reaktionsmechanismus der Bildung von Polyazofarbstoffen, C 401
Reaktionssystemen, Beitrag zur kinetischen Behandlung von – mit Gleichgewichten metastabiler Zwischenprodukte (Hydrolyse von Chlortriazinen), V 458
reaktive Zwischenprodukte bei der Indolsynthese nach FISCHER, Phenyl-Enhydrazine als –, V 25
Reaktivität von Koordinationsverbindungen, XXI: Zur Reversibilität der Bindung von molekularem Sauerstoff an Kobalt-(II)-Chelate, 76
Reaktorforschung; Eidgenössisches Institut für –, Würenlingen, C 225, 276, 378; N 41, 82, 277; V 21
recherche scientifique, Fonds national suisse de la –, 12, 18, 77, 113, 196, 374, 431, 436; C 115, 157; V 25, 26
Rechnen in der Chemie, Teil II: Chemisch-technisches Rechnen unter Berücksichtigung der höheren Mathematik, B 355
Redoxkatalyse als Ursache für photographische Superadditivitätseffekte, V 311
réduction de quelques alkaloïdes indoliques, Etude de la – générateurs d'indoléniniums, V 451
Reduktase-Reaktion, Mechanismus und Stereochemie der Hydroxy-methylglutaryl-CoA- –, V 449
Reduktion von [2.2] Paracyclophan, 69
Regelvorgangs, Qualitätskontrolle als Teil eines –, V 399
REMBERG ELISABETH, 306
REMBERG G. 306
Rennin; Further Data on the Specificity of –: The Rennin Sensitive Sequence of Sheep $\varkappa$-Casein, 220
Report on the Work of the International Union of Pure and Applied Chemistry 1957–1967, N 83
Research Triangle Institute, Research triangle Park (North Carolina, USA), Camille Dreyfus Laboratory, V 274
Resin Products (NZ) Ltd., Auckland (Neuseeland), N 226
résonance magnétique nucléaire, Etude de la structure de composés tétraorganiques du titane par spectrométrie de –, V 454
Respirationsversuchen, Die automatische Durchführung von – an Schafen und Schweinen, V 400
Reversibilität der Bindung von molekularem Sauerstoff an Kobalt(II)-Chelate, Zur –, 76
Reviews in Macromolecular Chemistry, Vol. 4, B 317
Rhodanid-Komplexen, Stereometrie und Isomerie bei Kupfer- und Palladium- –, V 446
Rhodochrosit, Potentiometrische Untersuchung der Löslichkeit von $MnCO_3$ (–), V 32
RHYNER P. M 44
Ribonukleinsäure, Zu den terminalen Sequenzen der – des Bakteriophagen Q β, V 35
Ribonukleinsäure, Transfer- –, M 228
Ribosomale DNS, M 228
RICE C.N. N 160
Ricerche; Consiglio Nazionale delle –, Roma, 328, 338; V 152
RICHARDS R. E. N 116
RICHTERICH R. C 401
RICKLI E. C 81
RIEDWYL H. C 312
Rinderleber-Glutaminsäuredehydrogenase, Struktur von – in Lösung, V 198
Ringdoc Profile Booklets, eine neuer chemisch-medizinischer Literaturdienst, N 43
Ringier; Verlagshaus –, Zofingen, C 312
Ringsysteme, Sechs- und achtgliedrige – in der Phosphor-Stickstoff-Chemie, B 233
RIPPIN D.W.T. C 460
RKW (Rationalisierungskuratorium der Deutschen Wirtschaft), N 158
RNA, Nucleotide Sequences in –, V 79
Ro 6-4563, Synthese von Metaboliten des Antidiabetikums –, V 452
Rockefeller Institute, C 459
Rockefeller University, New York, Department of Physical Chemistry, N 401
Roco Conserven und Frisco AG, Rorschach, V 399
Roka (Internationale Lebensmittelmesse), in Utrecht, 16. bis 20. Februar 1970, N 42
Ludwig von Roll'sche Eisenwerke AG, C 401
RONNER K. R. N 43
Röntgenspektrometer, Vakuum- – PW 1410 mit Steuerautomatik, 88
Rotatory Dispersion, Optical – of Protein and other Macromolecules, B 234
Rotes Kreuz, Internationales Komitee, C 225
– Blutspendedienst SRK, 222; C 157
Rotweinen, Über den Einsatz der Maischeerwärmung für die Bereitung von – und von Spirituosen, V 399

Roussel-Uclaf S.A.; Société Pharmaceutique Française –, Romainville, N 117
Royal Hellenic Institute, Athen, 111
Royal Irish Academy, Dublin, N 159
Royal Microscopical Society, N 159
Royal Society, London, 345
RUDINGER J. C 378
RUEGG A. F. C 378
RÜEGG M. V 32
RUSKA E., C 157
RUSKA H. C 157
Russische Akademie der Wissenschaften, N 159
RÜTTNER J. R. V 199
Ruzicka-Preis für Chemie, C 377
RYS P. C 115; N 42

S

SABOZ A. L. M 44
SAIA, Murten, N 117
Salamandra-Alkaloide, Chemie und Biochemie der –, V 113
SALTON G. C 115
Salts, Molten –, B 123
Sandoz AG, Basel, 1, 48, 81, 88, 116, 124, 208, 235, 280, 320, 338, 356, 383, 408, 460; N 43, 159, 160, 314, 461; V 24, 35, 40, 78, 451
– Dokumentationsstelle, 338
– Farbstoffe und Musterkarten, 48, 88, 124, 208, 235, 280, 320, 356, 383, 408
– Forschung Farbstoffe/Aufheller/Tenside, 1
– Hauszeitung *Sandoz Gazette*, N 43, 159
– «Hospital supply»-Diversifikation, N 43, 461
– Neues Forschungszentrum in Wien, N 314
– Zusammenarbeit mit Contraves, N 461
Sandoz Iran (Private) Ltd., Teheran, N 160
Sandoz-Wander Incorporation, Forschungszentrum, Hanover (New Jersey, USA), N 314
Santolinatriene, The Synthesis of – from Yomogi Alcohol using the 1,2-Shift of a Vinyl Group, V 452
SANZ M. V 40
SauerländerAG, Aarau, 286; M 45, 349; N 226
Sauerstoff, Photosensibilisierte O_2-Übertragung in Gegenwart oder mittels β-Carotin unter Ausschluß von Singulett-–? 13; V 29
Sauerstoff, Zur Reversibilität der Bindung von molekularem – an Kobalt(II)-Chelate, 76
Säulenchromatographie, B 279
Säulenchromatographie; 5. Internationale Tagung über Trennmethoden, in Lausanne, 7. bis 10. Oktober 1969, 287; M 44; N 226
– Hauptvorträge, Mitteilungen und Diskussionsbeiträge (Supplementum zu *Chimia 1970*), B 279; N 226
Säuren, Die Acidität der CH- –, B 206
Sauser, Was ist –? V 398
scandium, Contribution à l'étude de la séparation et du dosage de traces d'hafnium dans le –, 420
Schädlingsbekämpfungsmittel; Chemie der Pflanzenschutz- und –, Band 1, B 317
Schafen und Schweinen, Die automatische Durchführung von Respirationsversuchen an –, V 400
SCHALTEGGER H. C 377
SCHARF G. C 401
SCHECK F. C 201
SCHEFFOLD R. N 41
SCHENKER K. V 456
Schichtionen, Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen – $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2]^{x+}$, 99
SCHIESS P. V 457
SCHIESS P.W. C 276
SCHIEVELBEIN H. N 116
Schiffbautechnische Gesellschaft e.V., Hamburg, N 461
SCHILLER, N 350
SCHINDLER P. C 276
SCHINDLER R. N 41
Louis Schleiffer AG, Feldbach, 464
SCHLUNEGGER U. N 201
SCHMID H. C 401; N 41, 82
SCHMID H.W. C 460
SCHMID K. M 228
SCHMIDT E. C 276
SCHNEIDER W. 431; N 201
Schneider-Creusot, Le Creusot, N 402
schnellen Teilchen in Physik, Chemie und Biologie; Symposium über die Anwendung von –, in Lausanne, 27. bis 29. September 1970, N 350
SCHNYDER H. C 81
Gebrüder Schnyder & Co. AG, Seifenfabrik, Biel, C 81
schonende Destillation, Die –, B 231
SCHÖNIGER W. V 40
SCHRAUZER G.N. N 117
SCHRÖDER G. N 41
Schuler GmbH, Göppingen, N 402
Schulrat, Schweizerischer –, C 158, 377
SCHULTE-FROHLINDE D. N 82
SCHULZ H. H. C 224
SCHULZ R.C. N 82
Schutz des Lebensraumes, Die Rolle der Chemie für den –, N 351
SCHWARZ-BERGKAMPF E. N 350
SCHWARZENBACH G. C 349
Schwedisches Institut für Metallforschung, Stockholm, N 379
Schweinen, Die automatische Durchführung von Respirationsversuchen an Schafen und –, V 400
Schweizer Jugend forscht, Stiftung –, C 312
Schweizer Mustermesse, 288; M 349; N 82, 116, 202, 225, 313, 402
– 1971, 17. bis 27. April, N 402
Schweizerische Chemische Gesellschaft, 10, 13, 285, 421, 424, 427, 431, 433, 436, 437, 440, 442; C 224, 401, 459; M 44, 349; N 82, 160, 226, 313; V 21, 151, 445
– Preise 1970, C 224
– Sommerversammlung 1969, in St. Gallen, 4. Oktober, 10, 13, 285; V 21
– Sommerversammlung 1970, in Basel, 17. Oktober, 421, 424, 427, 431, 433, 436, 437, 440, 442; N 313; V 445
– Studienplankommission, N 160, 226
– Winterversammlung 1970, in Fribourg, 28. Februar, N 82; V 151
Schweizerische chemische Industrie, 45, 84, 118, 162, 204, 229, 278, 315, 352, 373, 405, 461
Schweizerische Fachvereinigung für Computer, N 403
Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft, M 349
Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, M 349; N 225, 350; V 19, 398
Schweizerische Gesellschaft für Automatik, 288; M 349
Schweizerische Gesellschaft für Biochemie, C 378; N 226
Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie, 46, 86, 119, 163, 205, 230, 279, 286, 289, 316, 353, 382, 406, 462; M 45, 349; N 83
Schweizerische Gesellschaft für Kristallographie, Sektion für Kristallwachstum, N 116
Schweizerische Gesellschaft pro Technorama, Winterthur, N 42
Schweizerische Gesellschaft für Qualitätsförderung (SGQF), N 116
Schweizerische Naturforschende Gesellschaft, Jahresversammlung 1970, in Basel, 16. bis 18. Oktober, N 313
Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, M 349; N 202
Schweizerische Vereinigung diplomierter Chemiker HTL, B 86; M 45, 349
Schweizerische Vereinigung für klinische Chemie, M 349
Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker, M 349
Schweizerische Vereinigung für Operations Research (SVOR), N 312
Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für biomedizinische Technik, C 277
schweizerischen Wissenschaftspolitik, Gedanken zur –, 321; M 203, 227, 349

Schweizerischer Chemiker-Verband:
– AMMANN H. 287
– Arbeitsmarktlage, M 45
– Beziehungen zu anderen Institutionen, 289; M 44
– Budget 1970, M 204
– BURRI W., Quästor, 283; M 44, 204

– Buser Therese, 287
– Buser W. 285, 287
– Wilhelm-Buser-Fonds, 285; M 84, 117, 162, 204
– Chemiker-Kammer, 285, 287
– *Chimia*, 286; C 81; M 349; N 43
– Bericht über die – im Jahre 1969, M 44
– Supplemente, 287
– Dünkelberg E. A., Sekretär, 283; M 45, 204
– Ebert A. 282, 283; 286; M 204
– Ehrenmitglieder, M 204
– Ferrero A. 284, 288
– 50. Generalversammlung, in Basel, 1. Februar 1969, M 44
– 51. Generalversammlung, in Zürich, 31. Januar 1970, M 44; Protokoll, M 203
– 52. Generalversammlung, in Lausanne, 6. Februar 1971, M 461
– Grob E. C., Präsident der Wissenschaftlichen Kommission, 285; M 45
– 1. ilmac, 1959, 288; M 204
– 5. ilmac, 13. bis 18. September 1971, 288; M 204; N 313
– Internationales Symposium über Biopolymere, in Bern, 26. bis 28 August 1970, 409; M 203, 204, 228, 314
– Jahresbeitrag 1970, M 204
– Jahresessen, 289
– Jahresrechnung 1969, M 204
– Jenny W. 285
– Jubiläum zum 50jährigen Bestehen des Verbandes, M 45, 84, 117, 162, 203, 204, 227, 314, 321, 348
– Jubiläumsfeier in Bern, 28. und 29. August 1970, M 203, 227, 314, 321, 348
– Koller P. M 227
– Lüthi Max, Präsident, 284; M 45, 203, 204, 227, 348
– Mitgliederbeiträge, M 204
– Mitglieder, Neue –, M 84, 118, 204, 226, 278, 314, 380, 405
– Mitgliederbewegung, 283, 284; M 45
– Mitteilungen, M 44, 84, 117, 162, 203, 226, 278, 314, 380, 405, 461
– Mohler H. 283, 284, 286; C 81
– Müller W. 281
– Nachwuchsförderung, 288; M 45, 348
– Nitschmann H. 287
– Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, M 84, 117, 162, 204, 227, 349
– Rey E. 289
– Rüst E. 285
– Säulenchromatographie; 5. Internationale Tagung über Trennmethoden, in Lausanne, 7. bis 10. Oktober 1969, 287; M 44; N 226
– Schneider F. 282
– Schürmann, 283
– Schweizer C. 283; M 204
– *Schweizerische Chemiker-Zeitung*, 285; C 81
– 3. Schweizerisches Treffen für Chemie, in Basel, 13. bis 18. September 1971, M 204
– Sekretariat, 283; M 45
– Sonderheft: Fortschritte auf dem Gebiete der Festkörper-Chemie, zum 70. Geburtstag von Professor Walter Feitknecht, M 44
– Stellenvermittlung, 287
– Stilli E., Rechnungsrevisor, M 204
– Supplementum zum Band 24 der *Chimia*: Säulenchromatographie, Text der Hauptvorträge, Mitteilungen und Diskussionsbeiträge der 5. Internationalen Tagung über Trennmethoden, in Lausanne, 5. bis 10. Oktober 1969, B 279; M 44
– Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1969, Bericht über die –, M 44, 204
– Treffen für Chemie; 3. Schweizerisches –, in Basel, 13. bis 18. September 1971, M 204
– Verstorbene Mitglieder, M 45, 203
– Weiterbildungstätigkeit, 284
– Wintertagung 1969, in Basel, 1. Februar: Korrosion und Schutz gegen Korrosion, M 44
– Wintertagung 1970, in Zürich, 31. Januar: Probleme der Chemieausbildung an Hochschulen, höheren technischen Lehranstalten und Gymnasien, 237; M 44
– Wintertagung 1971, in Lausanne, 6. Februar: Anwendung der Computer in der Chemie, M 461
– Ziegler E. 284, 289
– Zwicky H., Rechnungsrevisor, M 204

Schweizerischer Drogistenverband, C 312
Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verein (sia), N 82
Schweizerischer Kältetechnischer Verein, C 41
Schweizerischer Lederindustrie-Chemiker, Verein –, M 349
Schweizerischer Mikroanalytiker, Gesellschaft –, M 44, 349; N 201, 225, 350; V 40, 376
Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, 12, 18, 77, 113, 196, 374, 431, 436; C 115, 157; V 25, 26
Schweizerischer Verband für Berufsberatung, B 86; M 45
Schweizerischer Verband der Dozenten höherer technischer Lehranstalten, N 158
Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik (svmt), M 349; N 402
Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen (svcc), C 400, 401; N 312
– Herbsttagung, 9. September 1970, N 312
Schweizerischer Wissenschaftsrat, C 81; 460; M 45
Schweizerisches Forschungsinstitut, Davos, Medizinische Abteilung, C 378
Schweizerisches Institut für Krebsforschung, Lausanne, C 349
Schweizerisches Komitee für Chemie, 285, 289; M 44, 45, 349
Schweizerisches Lebensmittelbuch, 2. Band, Teil 1, 2. Lieferung, B 122; Teil 1 Schluß, 3. Lieferung, Kapitel 21, B 280
Schweizerisches Treffen für Chemie, in Basel, 288
Schweizerisches Verpackungsinstitut (svi), N 82
Schwyzer R. N 41
Science of Catalysis, The –, N 461
Science and Society; 4th International Conference –, in Herceg-Novi (Jugoslawien), 16. Juli 1971, N 404
Sciences Naturelles; Société Vaudoise des –, Section de Chimie, 385; N 41, 82, 158, 201, 225, 401, 460; V 114, 156
Scientific Unions Abstracting Board, International Council of –, Paris, N 351, 380, 403
scientifique, Fonds national de la recherche –, 12, 18, 77, 113, 196, 374, 431, 436; C 115, 157; V 25, 26
scm Turlabor AG, Zumikon, N 41
Sechs- und achtgliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoffchemie, B 233
Sechssprachiges Wörterbuch für die Destillation, B 354
16,17-Secosteroide, V 23
seic (3. Europäisches Symposium über Korrosionsinhibitoren), in Ferrara, 14. bis 17. September 1970, N 159
Seiler J. P. V 36
Seitlinger J. N 404
Selective Side Chain Lithiation of Toluene and Methylpyridines, 109
Seltenen Erden, Die Substitutionsgeschwindigkeiten des koordinierten Wassers in Komplexen der –, V 79
Seminar der Chemischen Institute der Universität Bern, V 79
Sensibilisierung von Zinkoxid, Neue Experimente über die –, V 114
sensibilité, Sur la détermination des limites de – en chimie analytique, N 83
Sensitometric Effects of Iodide Addition to Silver Bromide Emulsions, V 39
séparation, Contribution à l'étude de la – et du dosage de traces d'hafnium dans le scandium, 420
Separation Methods of Macromolecules and Particles, Modern –, B 232
Sequenzanalysen bei Nukleinsäuren, M 228
Séquin U. V 452
Serrallach E. N 43
Seyferth D. N 83
sfhp, V 19
sgqf (Schweizerische Gesellschaft für Qualitätsförderung), N 116
Sheep $\varkappa$-Casein; Further Data on the Specificity of Rennin: The Rennin Sensitive Sequence of –, 220
sia (Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verein), N 82

Sicher J. C 378; N 41
Sicherheitserziehung in der Industrie, N 201
Siegfried W. N 402
sigmatropische H-Verschiebungen, Aromatische – und Claisen-Umlagerungen, 89
Signer R. C 377
Silber- und Quecksilberkomplexe von Thioäthern, V 447
Siliciums; Beiträge zur Chemie des Aluminiums, – und Phosphors, V 198
Silver Bromide Emulsions, Luminescence Effects of Iodide Addition to –, V 39
Silver Bromide Emulsions, Sensitometric Effects of Iodide Addition to –, V 39
Silverman J. 108
Simon F. J. N 41
Simon H. N 41
Simon W. C 201; M 84, 117, 162, 204; N 350
Sinar AG, Schaffhausen, N 460
Sledziewska E. V 455
Società Italiana di Scienze Farmaceutiche, N 313
Société Belge de Physique, N 43
Société Centrale de Dynamite, N 117
Société de Chimie Industrielle, Rueil-Malmaison, N 350
Société Chimique de Belgique, C 201; N 43, 82, 313
Société chimique de Genève, 17; N 41, 82, 158, 201, 379, 401; V 80, 374
Société Française de Chimie Thérapeutique, N 82, 313
Société Kodak-Pathé, Vincennes (France), Centre de Recherches, V 374
Société Suisse de Chimie, 10, 13, 285, 421, 424, 427, 431, 433, 436, 437, 440, 442; C 224, 401, 459; M 44, 349; V 21, 151, 445
Société vaudoise des maîtres secondaires (SVMS), N 403
Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie, 385; N 41, 82, 158, 201, 225, 401, 460; V 114, 156
Society of Chemical Industry, N 43
Society for Drug Research, N 313
Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan, N 313
Sodeco, Genf, N 117
Solid Electrodes, Electrochemistry at –, B 233
Solids, Reactivity of –, N 402
Solvent Extraction Conference; International –, in Den Haag, 19. bis 26. April 1971, N 43
Solvent Extraction, Ion Exchange and – of Metal Complexes, B 207
La Sorbonne, Laboratoire de chimie physique, C 459
Sorkin E. C 378
Sorvall-Kühlzentrifuge RC-3, 124
Spaltprodukte, Radioaktive – und ihre Bedeutung in der Ernährung, V 21
Spannungsrißkorrosion, Kolloquium über –, in Paris, April 1971, N 402
Specificity of Rennin; Further Data on the –: The Rennin Sensitive Sequence of Sheep $\varkappa$-Casein, 220
Spectrographiques, Groupement pour l'Avancement des Méthodes – (GAMS), M 44
spectrométrie de résonance magnétique nucléaire, Etude de la structure de composés tétraorganiques du titane par –, V 454
spectrométrique, Etude – de quelques complexes tétraorganotitaniques, 271
Spectrometry; Flame Emission and Atomic Absorption –, Vol. 1: Theory, B 120
Spectropolarimeter, 164
Spectroscopie atomique et moléculaire, vol. 1, B 383
Spectroscopy, Applications of Nuclear Magnetic Resonance – in Organic Chemistry, B 86
Spectroscopy, Chemical Applications of Far Infrared –, B 407
Spektralanalyse, Chemische –, B 317
Spektren von $[Ni(en)]_2[Pd(CN)_4]$ und analogen Doppelkomplexen, Struktur und –, V 32
Spektroskopie, Kinetische – radikalischer Charge-Transfer-Komplexe, V 30
Spektroskopie; Publikationen des Verlags Heyden, London, auf dem Gebiet der –, N 226
Spektroskopie, Strukturaufklärung durch ^1H, ^1H-INDOR- –, V 454
Spektroskopie, Über Strukturaufklärung von Pigmentfarbstoffen mit kombinierter –, 1
Spektroskopielichtquelle in der Blitzlichtphotolyse, Anwendung eines He—Ne-Lasers als –, V 30
spektroskopische Probleme bei Organometall-Pseudohalogeniden, Präparative und –, V 151
spektroskopischer Methoden, Anwendung von Computern bei der Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit Hilfe –, 388
Spektrum, ESR- – von N-Methylindol, V 31
Spermin-Alkaloids, Die Struktur eines makrozyklischen –, V 450
Spin Selection, Nuclear – in Free Radical Reaction, V 197
Spirituosen, Über den Einsatz der Maischeerwärmung bei der Bereitung von Rotwein und von –, V 399
Spiteller G. N 158
Spuren, Unsichtbare – als Beweismittel im Strafprozeß, N 201; V 377
Spurenanalyse, Sommerversammlung der Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker in Basel, 30. Mai 1970, N 201; V 376
Spurenelemente: Anforderungen der Pharmakopöen und Bestimmungsmethoden, N 201; V 376
Staatliche Chemische Untersuchungsanstalt, Augsburg, V 399
Staatliches Forschungsinstitut für Materialschutz G. V. Akimova, Prag, N 350
Staatliches Materialprüfungsamt Nordrhein-Westfalen, N 225
Staatsanwaltschaft Basel-Stadt, Kriminaltechnische Abteilung, N 201; V 377
Stabile organische elektrisch-neutrale Lewis-Säuren, 165
Stabilität disperser Systeme, Koagulation und –, B 318
Stabilitätsbestimmende Faktoren in anomeren Coumerosiden, V 457
Stabilitätskonstanten der 1:1-Kupfer(I)-Komplexe. Eine kinetische Methode zur Bestimmung der – mit Acetonitril und mit Chlorid, 340
Städtisches Laboratorium Zürich, C 81
Stadtspital Waid, Zürich, V 199
Staehelin A. C 224
Staehelin M. M 228
Stähelin W. 424
Stanford University, Palo Alto (USA), N 201
Stanford University, Stanford (California), Department of Mathematics, C 116
State University of New York, Albany (N.Y., USA), Department of Chemistry, N 460
Station fédérale de recherches de chimie agricole, Liebefeld-Berne, V 398
Staubbränden und -explosionen; Tagung über Verhütung von –, in Nürnberg, 12. und 13. November 1970, N 159
staubfreier Atmosphäre, Anlage zum Arbeiten in –, 320
Staudinger H. 286
St. Catherine's College, Oxford, N 116
Steck H. A. C 157
Steilbrustflasche, Wertheimer –, 464
Stereochemie; Euchem-Konferenz 1968 für –, auf dem Bürgenstock, C 379
Stereochemie von intramolekularen Energie-Übertragungen, Untersuchungen über die –, V 28
Stereochemie, Mechanismus und – der Hydroxy-methylglutaryl-CoA-Reduktase-Reaktion, V 449
Stereochemie von 1,1'-*n*-Methylen-bis-(3-äthyl-benzimidazol-2)-triazatrimethincyanin-perchloraten, Synthese und –, V 26
Stereochemistry, Topics in –, Vol. 4, B 230
Stereometrie und Isomerie bei Kupfer- und Palladium-Rhodanid-Komplexen, V 446
stereospecific polymerization, The present state of the –, N 42
Sterilplast, Mirandola (Italien), N 43
Sterin-^{14}C-Glucosid, Enzymatische Acylierung von – durch ein lösliches Enzym aus Karotten, 394; V 36

Steroide; 16,17-Seco- –, V 23
9β,10α-Steroide, Synthese biologisch wirksamer –, V 451
Steroiden, Die Partialsynthese von 5β, 19-Ep-oxyäthanoimino- –, V 24
STICHER H. C 157
STICHER O. C 460
Stickstoff, Langsame Inversion am pyramidal gebundenen –, V 22
Stickstoff, 10. Mitteilung über Titan- – -Verbindungen, 209
Stickstoffliganden, Mechanismus der Autoxidation von Komplexen mit einzähnigen –, V 36
Stiftung zur Förderung des Gewässerschutzes, N 404
Stiftung zur Förderung der Studien über die Geschichte der Naturwissenschaften und der Medizin, C 460
Stiftung Technorama der Schweiz, N 42
STILLE G. C 157
Storage of Energy, Transfer and – by Molecules, B 123
Strafprozeß, Unsichtbare Spuren als Beweismittel im –, N 201; V 377
Strahlenforschung; Gesellschaft für – mbH, Institut für Ökologische Chemie, N 159
Strahlentechnische Informationen, N 313
structure de composés tétraorganiques du titane, Etude de la – par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire, V 454
Structure and Function of Mitochondrial Nucleic Acids, M 228
structure of glycoproteins, The fundamental – and their enzymatic degradation, M 228
Structure of papain, M 228
Struktur, Kristall- – und thermisches Verhalten neuartiger Kobalt(II)-hydroxidsulfate, V 445
Struktur eines makrozyklischen Spermin-Alkaloids, Die –, V 450
Struktur der multiplen molekularen Formen der Alkoholdehydrogenase, M 228
Struktur des neuartigen makrozyklischen Alkaloids Inandenin, Die –, V 450
Struktur von Proteinmolekülen, NMR-Untersuchungen der räumlichen –, M 228
Struktur der Pyrimido(1,2-b)-pyridazinone, Über die –, 418
Struktur von Rinderleber-Glutaminsäuredehydrogenase in Lösung, V 198
Struktur und Spektren von $[Ni(en)_2][Pd(CN)_4]$ und analogen Doppelkomplexen, V 32
Struktur, Studien der räumlichen – von Proteinmolekülen mit magnetischer Kernresonanzspektroskopie, 409
Struktur der Tertiär- und Quaternärstruktur von Hämoglobinen, M 228
Strukturaufklärung durch ^1H, ^1H-INDOR-Spektroskopie, V 454
Strukturaufklärung der Metaboliten von II S 592 (Tavegyl) nach Verabreichung an Ratten, V 35
Strukturaufklärung organischer Verbindungen, Anwendung von Computern bei der – mit Hilfe spektroskopischer Methoden, 388
Strukturaufklärung von Pigmentfarbstoffen mit kombinierter Spektroskopie, Über –, 1
Strukturaufklärung vernetzter Baumwollcellulose, C 157
Strukturchemie polynuklearer Übergangsmetallcyanide, Die –, V 445
STRUTT M. N 41
Studienplan der ETH Zürich in Chemie-Ingenieur-Wesen, Der neue –, 253; M 44
Studienpläne, Vereinheitlichung der – in der Schweiz, N 160
STUMM W. C 157; N 404
Sub-Microliter Liquid Injector for Gas Chromatography, 356
substituierende Additionen; En-Synthesen (–) mit Cyansäureester, Isocyansäureestern und Chinonen an nichtbenzoiden Aromaten und Heterozyklen, 440; V 453
Substitutionsgeschwindigkeiten des koordinierten Wassers in Komplexen der Seltenen Erden, Die –, V 79
Substrat, Chemische Erfassung von Zwischenformen des Enzym- – -Komplexes, V 200
SUHR H. N 460
Sulfidkontraktion *via* alkylative Kupplung: eine Methode zur Darstellung potentieller β-Dicarbonylsysteme, V 34
α-Sulfonyloxyketonen, Neue Ergebnisse der Photolyse von –, V 27
Sulfur Compounds; Chemistry of –, VII, 396
sulfurique concentré, Sur le système luminescent «BO_3H_3-Hydroxy-2-méthoxy-4-chloro-4′-benzophénone» en milieu –, V 447
SULZER P. M 44
Gebrüder Sulzer AG, Winterthur, N 41, 402
Superadditivitätseffekte, Redoxkatalyse als Ursache für photographische –, V 311
Surface and Colloid Science, Vol. 1 und 2, B 406
Süßwasser aus dem Meer; 3. Internationales Symposium über –, in Dubrovnik (Jugoslawien), 13. bis 17. September 1970, N 306
SUSZ B. M 349
SVCC (Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen), C 400, 401; N 312
– Herbsttagung, 9. September 1970, N 312
SVI (Schweizerisches Verpackungsinstitut), N 82
SVMS (Société vaudoise des maîtres secondaires, N 403
SVMT, Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik, M 349; N 402
SVOR (Schweizerische Vereinigung für Operations Research), N 312
SWANEY L. 396
Swiss Chapter of the ACM, N 403
Swisspack 70 (1. Internationale Verpakkungsmittelmesse) in Basel, 3. bis 7. März 1970, N 82
Symbols, IUPAC Manual of – and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, N 380
Symposium über Biopolymere in Bern, 26. bis 28. August 1970, 409; M 203, 204, 228, 314
Symposium on Heterocyclic Chemistry; Dutch National –, in Lunteren (Niederlande), 13. Mai 1969, 134
Symposium über metallorganische Komplexe, Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, in Fribourg, 28. Februar 1970, V 151
Symposium Modern Carbohydrate Chemistry, Toronto 1970, 290
Synthèse de l'acide protolichestérinique, V 35
Synthese des Antibiotikums Anisomycin, Die –, V 23
Synthese biologisch wirksamer 9β,10α-Steroide, V 451
Synthese von Heterozyklen in der Ligandsphäre von Metallionen, 431; V 447
Synthese von Metaboliten des Antidiabetikums Ro 6-4563, V 452
Synthese, Eine neue Fulven- –, 342
Synthese von Nucleotiden mit 2(1H)-Pyridon als Base, V 452
Synthese und Reaktionen neuartiger porphinoider Metallkomplexe, V 148
Synthese und Stereochemie von 1,1′-*n*-Methylen-bis-(3-äthyl-benzimidazol-2)-triazamethin-cyanin-perchloraten, V 26
Synthese der 2,3,4,6-Tetra-amino-2,3,4,6-tetradesoxy-D-galaktose, 16
Synthese und Untersuchungen anhand der Fluoreszenz-Depolarisation und der intramolekularen Energieübertragung, V 458
Synthesen auf dem Gebiet des herzaktiven Alkaloids Cassain, V 78
Synthesen in der Heterotwistan-Reihe, V 27
Synthesen, Hydrothermal- – in sauren Medien als Methode in der präparativen anorganischen Chemie, V 38
Synthesis, Elements of Protein –, B 407
Synthesis in Inorganic and Metallorganic Chemistry, N 351
Synthesis, Reagents for Organic –, Vol. 2, B 231
Synthesis of Santolinatriene from Yomogi Alcohol using the 1,2-Shift of a Vinyl Group, The –, V 452
Synthesis of a 1,3,6,7-tetraazacycl(3.3.3.)-azine, V 452
Synthetic Procedures in Nucleic Acid Chemistry, Vol. 1, B 231

système luminescent «BO_3H_3-Hydroxy-2-methoxy-4-chloro-4′-benzophénone», Sur le – en milieu sulfurique concentré, V 447
Szekessy, München, 236

T

Tabacchi R. V 454
Tabersonine; Chloroindolénine de la –: préparation et réactivité, V 450
Tamm C. N 379; V 450, 452
Tannenberger H. N 277
Tatlow J.C. N 403
Taube M. N 41, 82
Tautomerism, The Prototropic – of Heteroaromatic Compounds, 134; Erratum, 236
Tavegyl, Strukturaufklärung der Metaboliten von II S 592 (–) nach Verabreichung an Ratten, V 35
Taylor H.F.W. 108, 345
Technik, Schweizerische Arbeitsgemeinschaft für biomedizinische –, C 277
Technik, Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der –, M 349; N 402
Techniken und Gymnasien; Probleme der Chemieausbildung an Hochschulen, –, M 44
Techniker und Ingenieure, Physikalische Chemie für –, B 233
Technikum beider Basel, in Muttenz; Die Ausbildung zum Chemiker HTL am –, 363
Technikum Burgdorf, Kantonales –, 257
Techniques, Electrochemical – for Inorganic Chemists, B 231
Techniques, Laboratoy – in Membrane Biophysics, B 122
Techniques and Methods of Polymer Evaluation, Vol. 3, B 206
Technische Akademie Eßlingen e.V., N 350
Technische Hochschule Aachen, N 379, 380, 401
– Institut für physikalische Chemie, N 379, 401
– Institut für Textiltechnik, N 380
Technische Hochschule Berlin-Charlottenburg, Institut für Eisenhüttenkunde, C 401
Technische Hochschule Darmstadt, N 82; V 113, 149
– Institut für Makromolekulare Chemie, N 82; V 149
– Institut für Organische Chemie, V 113
Technische Hochschule für Maschinenbau und Textilindustrie, Liberec (Tschechoslowakei), C 115
Technische Hochschule München, N 41, 158, 201, 379, 402; V 114
– Chemisches Institut Weihenstephan, N 41; V 114
– Institut für wissenschaftliche Photographie, N 158, 201, 379, 402
Technische Hochschule Stockholm, C 400
Technische Hochschule Warschau, Institut für Metallurgie und Metallkunde, C 40
Technische Stelle, Holderbank, N 402
Technische Universität Berlin, C 157; N 158
– Organisch-Chemisches Institut, N 158
Technische Universität Braunschweig, 209; V 400
– Institut für Anorganische Chemie, 209
– Institut für Lebensmittelchemie, V 400
Technische Universität Dresden, Sektion Chemie, Bereich Organische Chemie, 148
Technische Universität Prag, C 378
technischen Chemie Ullmanns Encyklopädie der –, Ergänzungsband, B 383
Technischen Fortschrittes; Tagung über wirtschaftliche und gesellschaftliche Auswirkungen des –, in Ludwigshafen, 19. bis 21. November 1970, N 350
technischer Zeitschriften, Vereinigung europäischer – geplant, N 403
technologische Forschung in England, Koordinierendes Organ für die –, N 203
Technology; Encyclopedia of Chemical –, Vol. 18, B 120; Vol. 19, B 120; Vol. 20, B 234
Technology, Encyclopedia of Polymer Science and –, Vol. 10, B 119; Vol. 11, B 234
Technorama; Schweizerische Gesellschaft pro –, Winterthur, N 42
Technorama der Schweiz; Verein für ein –, Winterthur, 289; N 42
Temperatur-Indikatoren, 236
Terminology for Physicochemical Quantities and Units, IUPAC Manual of Symbols and –, N 380
Terpene Derivatives, Cyclopentanoid –, B 407
p-terphényle, Quenching cétonique de la fluorescence du –, V 30
Tertiär- und Quaternärstruktur von Hämoglobinen, Struktur der –, M 228
2,3,4,6-Tetra-amino-2,3,4,6-tetradesoxy-D-galaktose; Synthese der –, 16
1,3,6,7-tetraazacycl(3.3.3.)azine, Synthesis of a –, V 452
tétrabutoxytitane, Action d'organomagnésiens sur le –, 17
tétracarbonyle d'osmium, Quelques nouveaux composés organométalliques du –, V 151
tétraorganotitaniques, Etude spectrométrique de quelques complexes –, 271
Textilindustrie, Zentralstelle für Radiometrie in der –, N 380
Textiltechnologisches Kolloquium 1969, N 42
Texturierte Garne, N 42
Theoretische Grundlagen der allgemeinen Kristalldiagnose im durchfallenden Licht, B 207
Theoretische Grundlagen der heterogenen Katalyse an Halbleitern, N 202
Theoretische Metallkunde, B 232
Thermische und lichtinduzierte Umlagerungen bizyklischer Epoxide, V 457
Thermische Umlagerung von Dihydrodibenzofuranen, V 456
thermisches Verhalten neuartiger Kobalt(II)-hydroxidsulfate, Kristallstruktur und –, V 445
Thermoanalyse; 3. Internationale Konferenz über –, in Davos, 23. bis 28. August 1971, N 277
Thermoanalyse; 2. Internationaler Kongreß über –, in Worchester (Mass., USA), August 1968, N 43
Thermochimica Acta, N 226
Thermodynamics, Molecular – of Fluid-Phase Equilibria, B 121
Thermodynamik; Einführung in die Gastheorie, Quantentheorie, –, B 123
Thermodynamik der Metallcarbonate, Zur –; potentiometrische Untersuchung der Löslichkeit von $MnCO_3$ (Rhodochrosit), V 32
Thermodynamique et Equilibres Chimiques, B 123
Thermodynamische Grundlagen der Dolomitbildung, V 32
Thermodynamische Untersuchungen von Metallkomplexen mit Pyridinliganden, 427; V 446
Thermographic Monitoring of Fractionation in Liquid-Solid Chromatography. Identification of Organic Additives in Lubrication Mineral Oils, 371
1,4-Thiazepin-Reihe, Umlagerungen in der –, V 24
Thioäthern, Silber- und Quecksilberkomplexe von –, V 447
n-Thio-Secondary Amines, A Novel Method for the Preparation of –, 396
Thommen E. 77
Thönen H. C 312
Titan-Stickstoff-Verbindungen, 10. Mitteilung über –, 209
titane, Etude de la structure de composés tétraorganiques du – par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire, V 454
Titans, Dialkylamido-Verbindungen des –, 209
TNO Utrecht, Institut für organische Chemie, N 83
Toluene and Methylpyridines, Selective Side Chain Lithiation of –, 109
Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 6, B 230
Topics in Stereochemistry, Vol. 4, B 230
Toxicological Information Program, N 160
Toxikologische Aspekte der Automobilabgase, V 398
traces d'hafnium, Contribution à l'étude de la séparation et du dosage de – dans le scandium, 420
traité de chimie minérale, Nouveau –, Tome XV, 5e fascicule, B 407
Transfer and Storage of Energy by Molecules, Vol. 2: Vibrational Energy, B 123

Transfers, Hydrogen and Methyl Group – over Transition Metal Centers, V 153
Transfer-Ribonukleinsäure, M 228
Transition Metal Centers, Hydrogen and Methyl Group Transfers over –, V 153
Transition Metals, Halides of the First Row –, B 86
Transport, Membranes and Ion –, Vol. 1, B 463
Transport Through Polymer Membranes, Pore-Model Versus Free Volume Concept for Interpretation of –, V 274
Transuraniens, B 407
Treffen für Chemie; Schweizerisches –, in Basel, 288
Treffen für Chemische Technik; Europäisches –, in Frankfurt am Main, 17. bis 24. Juni 1970, N 82
Trennmethoden; 5. Internationale Tagung über –: Säulenchromatographie, in Lausanne, 7. bis 10. Oktober 1969, 287; M 44
Trennmethoden, Lehrfilme über moderne analytische –, N 202
Tricarbonyliron, Hydroxybutadiene –, V 275
Trifluorphosphin, Reaktionen am komplexgebundenen Kohlenoxid und –, V 375
Triplettbevölkerung und Triplettlebensdauer aromatischer Moleküle in Lösung, Konzentrationseinflüsse auf die –, V 36
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, 378; N 277, 350
– Institut für Organische Chemie und Biochemie, C 378
Tschechoslowakische Botschaft, Handelsabteilung, Bern, N 159
TSCHESCHE R. 62
TSCHUDI H. P. M 227, 348; N 403
Turlabor AG, Zumikon, N 41

U

Übergangselemente, Halogenverbindungen der –, B 86
Übergangsmetalle, Untersuchungen an Chalkogenmetallaten der –, V 346
Übergangsmetallcyanide, Die Strukturchemie polynuklearer –, V 445
Übergangszustand basenkatalysierter Protonübertragungen, Untersuchungen über den –, V 23
UGRA (Verein zur Förderung wissenschaftlicher Untersuchungen im graphischen Gewerbe), N 82
UHLENBRUCK G. M 228
Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Ergänzungsband, B 383
UMBRICHT V. C 225
Umlagerung von Dihydrodibenzofuranen, Thermische –, V 456
Umlagerungen, Thermische und lichtinduzierte – bizyklischer Epoxide, V 457
Umlagerungen in der 1,4-Thiazepin-Reihe, V 24
Umwelt – Forschung, Technik, Schutz, N 403
Unesco, Paris, N 403
Unfallverhütungs-Tagung 1970; Schweizerische –, in Zürich, 18. Juni, N 201
Ungarische Akademie der Wissenschaften, Budapest, N 351
Ungarischer Chemiker, Verein –, N 402
Ungarischer Wissenschaftlicher Verein für Maschinenbau, N 402
unitext, B 123
Universal Oil Products Company, Des Plaines (USA), N 461
Università di Bologna, Istituto di Chimica Organica e Chimica Industriale, 1
Università di Ferrera, N 42, 159
– Istituto di Chimica Biologica, N 42
– Istituto Chimico, N 159
Università di Pisa, N 201
Universität Aarhus (Dänemark), Biochemisches Institut, N 379
Universität für Agrikultur, Wageningen (Holland), Biochemisches Institut, V 33
Universität Amsterdam, Laboratorium für Biochemie, V 33
Universität Bagdad, C 81
Universität Basel, 62, 77, 196, 221, 342; C 41, 81, 157, 224, 276, 312, 378, 401, 460; M 44; N 41, 82, 158, 201, 225, 379, 401, 460; V 24, 25, 36, 40, 450, 452, 457
– Biozentrum, Abteilung Pharmakologie, C 312
– Dies Academicus, C 41
– Gerichtlich-Medizinisches Institut, C 312
– Institut für Anorganische Chemie, 77, 196, 221, 342; V 36
– Institut für Farbenchemie, 221; V 26
– Institut für Organische Chemie, 221; N 41, 82, 158, 201, 225, 379, 401, 460; V 24, 25, 450, 452, 457
– Institut für theoretische Physik, C 276
– Medizinische Fakultät, C 41, 378
– Physikalisches Institut, Abteilung für Spektralphysik, C 401
– Physikalisch-Chemisches Institut, C 81; N 401
Universität Bern, 22, 49, 71, 222, 271, 344, 345, 356; C 81, 115, 157, 224, 276, 312, 377, 378, 401, 460; M 228; N 41, 82, 158, 201, 225, 379, 401; V 19, 32, 36, 79, 198, 311, 445, 455
– Gerichtsmedizinisches Institut, N 201
– Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, 49, 222, 271, 345; N 379, 401; V 32, 36, 198, 311, 445
– Institut für Exakte Wissenschaften, M 228
– Institut für Lebensmittelchemie, V 19
– Institut für organische Chemie, 71, 222, 344, 396; C 377; N 41, 82, 158, 201, 225, 379, 401; V 36, 455
– Theodor-Kocher-Institut, V 311
– Laboratorium für Elektronenmikroskopie, 49, 345
– Medizinische Fakultät, Biochemisches Institut, C 157, 378
– Medizinisch-Chemisches Institut, 222
– Mineralogisches Institut, C 401
– Öffentliche Gastvorlesung im Chemischen Institut, V 198
– Pharmakologisches Institut, 22
– Pharmazeutisches Institut, 222
– Seminar der Chemischen Institute, V 79
– Zentrallaboratorium des Blutspendedienstes SRK, 222; Biochemische Abteilung, C 157
Universität Buenos Aires, Biochemisches Institut, C 400
Universität Frankfurt am Main, Institut für Physikalische Chemie, M 202
Universität Freiburg im Breisgau, Chemisches Institut, C 201
Universität Göttingen, 298; N 41, 82, 158; V 114, 346
– Institut für Anorganische Chemie, V 346
– Institut für physikalische Chemie, N 41, 82; V 114
– Organisch-Chemisches Institut, 298; N 158
Universität Graz, 62; N 460
– Institut für Organische Chemie, 62
– Institut für Physikalische Chemie, N 460
Universität Hamburg, 290; C 277
– Institut für Organische Chemie und Biochemie, 290
Universität Karlsruhe, N 41, 379; V 80
– Institut für organische Chemie, N 379; V 80
Universität Köln, Institut für Anorganische Chemie, V 375
Universität Konstanz, Fachbereich Biologie, V 198
Universität Kopenhagen, C 378
Universität Ljubljana, Institut für organische Chemie, 419
Universität Mainz, Physikalisch-Chemisches Institut, V 78
Universität Marburg, 99; N 225; V 151
– Institut für Anorganische Chemie, V 151
– Institut für Physikalische Chemie, N 225
– Mineralogisches Institut, 99
Universität München, N 116, 379, 401, 460
– Institut für Klinische Chemie und Klinische Biochemie, N 116
– Institut für Organische Chemie, N 379, 401
– Institut für Physiologische Chemie, N 401, 460
Universität Münster, 17; N 41
– Institut für Pharmazeutische Chemie, 17
– Physikalisches Institut, N 41
Universität Prag, C 378; N 277
– Institut für Makromolekulare Chemie, N 277
Universität Stuttgart, N 350; V 312
– Institut für Physikalische Chemie, V 312
Universität Tübingen, Chemisches Institut, N 460

Universität Turku (Finnland), C 276
Universität Uppsala, N 42
Universität Wien, Institut für Theoretische Chemie, 165
Universität Würzburg, N 225; V 198
– Institut für Anorganische Chemie, V 198
– Physikalisch-Chemisches Institut, N 225
Universität Zürich, 21, 89, 223, 246, 424; C 115, 157, 201, 224, 312, 349, 378, 401, 460; N 41, 82, 225, 401; V 23, 33, 35, 36, 37, 113, 197, 199, 200, 273, 275, 346, 398, 445, 446, 448, 450, 454
– Anorganisch-Chemisches Institut, 223, 424; V 445, 446
– Biochemisches Institut, 223; C 378; V 200
– Chemisches Institut, N 225
– Chemisches Kolloquium, V 113, 197, 273, 275, 346
– Gerichtlich-Medizinisches Institut, V 398
– Histopathologisches Institut, V 199
– Institut für Molekularbiologie, V 35
– Medizinische Fakultät, C 157, 378
– Organisch-Chemisches Institut, 89, 223, 246; N 41, 82, 401; V 23, 33, 35, 199, 450, 454
– Pharmakologisches Institut, V 199
– Physikalisch-Chemisches Institut, 223; V 36, 37, 448
Université Catholique de Louvain (Belgique), Laboratoire de chimie organique, N 41
Université de Fribourg, 222; C 276, 277; N 41, 82, 201, 225, 379, 401, 460; V 148
– Chemisches Institut, N 41, 82, 201, 225, 379, 401, 460
– Institut de chimie organique, 222; N 41; V 148
– Institut de Chimie Physique, 222
Université de Genève, 222, 320, 421; C 224, 312, 459, 460; M 349; N 41, 83, 401, 460; V 357, 385, 447
– Ecole de Chimie, 357, 385; N 41, 158, 201, 379
– Institut de Biochimie Médicale, 222
– Institut de Chimie et d'Electrochimie Appliquées, 222
– Institut de Chimie Minérale et de Chimie Analytique, 222; V 447
– Institut de Chimie Organique, V 357, 385
– Institut de Chimie physique, 222; N 401, 460
– Laboratoire de Chimie Analytique, 421
– Laboratoires de Physique Nucléaire Expérimentale, 421
– Mikrobiologisches Institut, 320
Université de Grenoble, C 400; N 41, 82
– CNRS, N 41, 82
Université de Lausanne, 89, 222, 223; C 157, 158, 224, 312, 349, 378, 460; M 349; N 41, 82, 158, 201, 401, 402, 403, 460; V 26, 32, 456
– Ecole de Chimie, N 41, 82, 158, 201, 402, 460
– Institut de Chimie Minérale et Analytique, 222
– Institut de Chimie Organique, 222; N 41, 401, 403, 460; V 20, 456
– Institut de Pharmacie, 223
Université Libre de Bruxelles, N 43
Université de Nancy, Laboratoire de génie chimique, N 82; V 156
Université de Neuchâtel, 18, 223, 272, 285, 437; C 276, 312, 459, 460; V 26, 32, 151, 448, 454, 455
– Institut de Chimie, 18, 272; C 459; V 151
– Institut de Chimie Organique, V 26
– Labor für Betriebshygiene, C 312
– Laboratoire de Chimie Physique, 437
Université de Paris, Orsay, C 379
Université de Reims, V 450, 451
Université de Strasbourg, N 401
University of Aberdeen, Meston Walk, Old Aberdeen (Scotland), Department of Chemistry, 345
University of Birmingham, Department of Chemistry, B 355; N 403
University of Bradford (England), N 43
University of Bristol (England), N 402
University of California, La Jolla (USA), N 225; V 153
– Revelle College, N 225
University of Cambridge, Chemical Laboratory, N 403
University College London, C 400
University of Colorado, Boulder (Colorado, USA), Department of Chemistry, V 275
University of Connecticut, Storrs (USA), C 378
University of Delaware, B 407
University of East Anglia, Norwich (England), School of Chemical Sciences, 134; V 197
University of Glasgow, B 355
University of Harward, C 459
University of Illinois (Urbana, USA), Department of Chemistry and Chemical Engineering, N 225
University of Kent (England), N 42
University of Leeds (England), B 230; N 226
– Department of Fuel Science, Centre on High Temperature Processes, N 226
University of Massachusetts, B 407
University of Miami, B 407
University of Pittsburgh (Pennsylvania, USA), N 160
University of Reading (England), Department of Chemistry, N 116
University of Sheffield, Department of Chemistry, B 230; N 158
University of Sterling (Scotland), N 201
University of Stockholm, Royal Institute of Technology, Materials Center, N 277, 379, 380
University of Tennessee, Department Chemistry, Knoxville (Tennessee), 111
University of Tokyo, National Research Institute for Metals, N 380
UNO, Organisation für Ernährung und Landwirtschaft, N 380
Unternehmensforschung, Deutsche Gesellschaft für – (DGU), N 312
Unsichtbare Spuren als Beweismittel im Strafprozeß, N 201; V 377
Untersuchungen über die Stereochemie von intramolekularen Energie-Übertragungen, V 28
Untersuchungen über den Übergangszustand basenkatalysierter Protonübertragungen, V 23
U.S. Department of Agriculture, C 157
Utrechter Messen, N 313

V

vaches laitières, Essai d'affouragement de – avec du foin souillé par du plomb, V 398
Vacuum Society, American –, N 42
Vakuum-Metallurgie; Internationale Tagung, in Anaheim (California, USA), 15. bis 19. Juni 1970, N 42
Vakuum-Röntgenspektrometer PW 1410 mit Steuerautomatik, 88
Valence, B 121
Valenzisomerisierungsreaktionen von Dienonoximen, V 24
VANDEPUTTE M. N 116
Varian Aerograph, 208
Varian AG, Basel, 208
Varian Associates, 164, 320
Varian Vacuum Division, Palo Alto (California), 320
Vaudoise; Société – des Sciences Naturelles, Section de Chimie, 385; N 41, 82, 158, 201, 225, 401, 460; V 114, 156
VDE/VDI-Fachgruppe Meßtechnik, N 225
VDI (Verein Deutscher Ingenieure), N 43, 117, 159, 203, 277, 350, 351, 403
Veba-Chemie AG, Gelsenkirchen-Buer, N 83
végétation, Les dépôts de plomb sur la – le long des autoroutes. Essai d'affourgaement de vaches laitières avec du foin souillé par du plomb, V 398
VENANZI L.M. N 460
Verband für Berufsberatung, Schweizerischer –, B 86; M 45
Verband der Dozenten an den deutschen Ingenieurschulen, N 158
Verband Gesamttextil, N 380
Verband für die Materialprüfungen der Technik, Schweizerischer –, M 349; N 402
Verbindungen, Dialkylamido- – des Titans, 209
Verein der Chemiker-Coloristen, Schweizerischer –, C 400, 401; N 312
– Herbsttagung, 9. September 1970, N 312
Verein Deutscher Ingenieure, N 43, 117, 159, 203, 277, 350, 351, 403
– Fachgruppe Staubtechnik, N 159

– Hauptgruppe Mensch und Technik, N 350
– Jahrestreffen der Verfahrensingenieure 1970, in München, 13. bis 15. Oktober, N 350
– Jahrestreffen 1971, in Nürnberg, 21. bis 24. September, N 117
– VDI-Information, N 351
– Verfahrenstechnische Gesellschaft (VTG), N 117, 350
– Zeitschrift für Umweltfragen, N 403
Verein zur Förderung wissenschaftlicher Untersuchungen im graphischen Gewerbe (UGRA), N 82
Verein der Mathematiker und Physiker (VMP), N 43
Verein Österreichischer Chemiker, N 225, 350, 379
Verein Schweizerischer Lederindustrie-Chemiker, M 349
Vereinigung für Atomenergie, Schweizerische –, M 349; N 202
Vereinigung diplomierter Chemiker HTL, Schweizerische –, B 86; M 45, 349
Vereinigung europäischer technischer Zeitschriften geplant, N 403
Vereinigung für klinische Chemie, Schweizerische –, M 349
Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker, Schweizerische –, M 349
Veresterungsmethode, Anwendung einer neuen – bei der dünnschicht- und gaschromatographischen Untersuchung von Butterfett, V 400
Verfahren zur Darstellung α-substituierter Pyrazolon-(5)-trimethin-oxonole, Neues –, 146
Verfahrenstechnik, Band 2, B 231
Verfahrenstechnik, Grundoperationen chemischer –, B 206
Verfahrenstechnik; Kristallisation, eine Grundoperation der chemischen –, N 351
Verfahrenstechnische Gesellschaft im VDI, N 117, 350
– Jahrestreffen 1970 der Verfahrensingenieure, in München, 13. bis 15. Oktober, N 350
– Jahrestreffen 1971, in Nürnberg, N 117
Vernetzungsreaktionen auf Baumwolle, C 400
Verpackungsentwicklung in der Praxis, Fachtagung des Schweizerischen Verpackungsinstituts, in Basel, 4. März 1970, N 82
Verpackungsdruck, Fachtagung des Vereins zur Förderung wissenschaftlicher Untersuchungen im graphischen Gewerbe, in Basel, 5. März 1970, N 82
Versammlungsberichte, 19, 78, 113, 148, 197, 273, 287, 310, 345, 374, 398, 445; M 44
Verteilung der Rückstände von chlorierten Pestiziden, Über die –, V 20
Verzerrungen des π-Elektronensystems in substituierten Benzolen, V 197
Verhütung von Arbeitsunfällen; 6. Weltkongreß für die –, in Wien, 10. bis 15. Mai 1971, N 402
Vestolen GmbH, Gelsenkirchen-Buer und Marl, N 83
Vibrational Energy, B 123
VIEHE H.G. N 41
1,4-Vinyl-Cyclopropan-Isomerisierungen, Photochemische –, V 26
Vinyl Group, The Synthesis of Santolinatriene from Yomogi Alcohol using the 1,2-Shift of a –, V 452
Vinyl Polymerization, Part II, B 232
Viruses, The Biochemistry of –, B 233
Vitamin-B_{12}-Coenzymen, Zum Wirkungsmechanismus von –, V 153
Vlaamse Chemische Vereiniging, N 313
VOGELL W. N 117
Vogt-Schild AG, Verlag, Solothurn, N 277
Volkswirtschaft, Eidgenössische Stiftung zur Förderung Schweizerischer – durch Wissenschaftliche Forschung, 444
VONDERSCHMITT D. V 455
Vorträge, N 41, 82, 158, 201, 225, 287, 379, 401, 460
VTG (Verfahrenstechnische Gesellschaft), N 117, 350

W

WACHBERGER E. V 40
WACHTER P. C 225
Wadham College, Oxford (England), V 155
WAEGELL B. 388
WAGNER H. V 35, 40
WAGNER J. C 378
WAGNIÈRE G. 246; V 448
WALDESBÜHL T. C 41
WALDMANN H. V 40
WALSHAW C.D. C 115
WALTER H. N 402
WALTER P. C 157
walzengetrockneten Apfelflocken, Untersuchungen an –, V 399
Dr. A. Wander AG, Bern, C 377; N 201
WARBURG O.H. C 350
WARTBURG J.-P. VON, C 157, 378; M 228
WARWICK G.P. N 43
Wäscherei, chemische Reinigung und verwandte Gewerbe; Internationale Fachausstellung –, in London, 9. bis 18. September 1971, N 379
Washington State University, B 407
Wassers, Die Substitutionsgeschwindigkeiten des koordinierten – in Komplexen der Seltenen Erden, V 79
Wasserstoffbrücke; Neutronenbeugung an $D_3Co(CN)_6$: eine Struktur mit einer kurzen –, V 32
Wasserstoffisotopen H_2, HD, D_2; Quantitative gas-chromatographische Analyse der –, 112
Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz; Eidgenössische Anstalt für –, C 157, 158, 200; N 404
Waste Water; Industrial Congress on Industrial –, in Stockholm, 2. bis 6. September 1970, N 277
WEBER H. C 157
WEBER J. N 41
WEGENER W. N 380
WEIL R. C 224
Wein, Über das Vorkommen von Mannit in –, V 400
WEINBERG F. N 313
WEINLANDT W.W. N 226
WEISSMANN C. C 201
Weizmann Institute of Science, Rehovoth (Israel), B 230; N 116
– Department of Isotope Research, B 230
Wellenfunktionen, Die Berechnung der optischen Aktivität mit semiempirischen –, V 37
Weltbund für Erneuerung der Erziehung, N 158
WENK E. C 401
Werder-Medaille, C 81
Werkstoffe, Biologische Zerstörung der makromolekularen –, B 463
Werkstoffe, Chemische Beständigkeit der –, B 206
Werkstoffprüfung, Industrieausstellung für die zerstörungsfreie –, N 42
WERLE E. N 116
WERNER A. 285
WERNER H. 246; C 115
Abraham-Gottlob-Werner-Medaille der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, C 401
Werner-Preis, C 224
Wertheimer Steilbrustflasche, 464
WFEO (World Federation of Engineering Organizations), N 403
WHO (World Health Organization), 384
WHO Reference Center on Solid Wastes Disposal, C 201
WICK A. V 457
WIDDOWSON ELSIE M. C 378
WILD U.P. C 157
WINSTEAD A.T. N 226
WINTERFELDT E. N 158
WINTERHALTER A. M 228
Wirkungsmechanismus von Antischleiermitteln und Emulsionsstabilisatoren, Der –, 125
Wirkungsmechanismus von Vitamin-B_{12}-Coenzymen, Zum –, V 153
Wirtschaft, 45, 84, 118, 162, 204, 229, 278, 315, 352, 381, 405, 461
Wirtschaftsministerium des Landes Nordrhein-Westfalen, N 380
Wissenschaft und Forschung; Abteilung –, Sektion Atomforschung, N 380
Wissenschaftliche Forschung, Eidgenössische Stiftung zur Förderung Schweizerischer Volkswirtschaft durch –, 444

wissenschaftlichen Forschung, Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der –, 12, 18, 77, 113, 196, 374, 431, 436; C 115, 157; V 25, 26
Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, N 117
Wissenschaftspolitik, Gedanken zur schweizerischen –, 321; M 203, 227, 349
Wissenschaftspreis der Stadt Basel für das Jahr 1970, C 401
Wissenschaftsrat, Schweizerischer –, C 81, 460; M 45
WISSON M. V 457
WITTE J.F. V 452
WOHLFAHRT K.G. N 117
World Federation of Engineering Organizations (WFEO), N 403
World Health Organization (WHO), 384
World Pack – Macropak (Internationale Verpackungsmesse) in Utrecht, 22. bis 29. April 1970, N 42
Wörterbuch für die Destillation, Sechssprachiges –, B 354
WRANGLÉN G. N 277, 380
WÜTHRICH K. C 460; M 228
WYLER A. C 224
WYLER H. C 157; V 32; N 403
WYTTENBACH A. C 224

X

X-ray analysis of a system containing a slowly inverting pyramidal nitrogen, V 22

Y

Yale University, New Haven (Connecticut, USA), Department of Chemistry, 148
Yomogi Alcohol, The Synthesis of Santolinatriene from – using the 1,2-Shift of a Vinyl Group, V 452
YUAN SI, C 225

Z

ZACHAU H.G. N 401, 460
ZAHLER P. C 157
ZEHNDER C.A. C 349
Zeitschriften, Vereinigung europäischer technischer – geplant, N 403
Zelloberflächen, Über Mucoide von –, M 228
Zentralstelle für Radiometrie in der Textilindustrie, N 380
Zentralverband schweizerischer Milchproduzenten, C 378
Zerfall von Alkyldiazoniumionen, Bildung und –, V 456
Zerfall von Pentazadienen in protischen Medien, Über den –, V 26
Zersetzungsreaktionen anorganischer Verbindungen, Elektroneninduzierte topotaktische –, 421; V 445
Zerstörung der makromolekularen Werkstoffe, Biologische –, B 463
Zerstörungsfreie Prüfverfahren; Internationale Tagung, in Hannover, 1. bis 7. Juni 1970, N 42
Zigarettenrauches, Über den Gehalt des – an Acrolein und Cyanwasserstoff, V 20
Zinkoxid, Neue Experimente über die Sensibilisierung von –, V 114
Zivy & Cie, Basel/Paris, N 117
ZOLLINGER H. C 157, 400; N 43
ZSCHOKKE-GRÄNACHER IRIS, C 41
ZUBER H. C 157
ZUBERBÜHLER A.D. C 157
Zucker aus Anthracyclin-Antibiotika, Neuartige –, V 35
Zukunft der naturwissenschaftlich-technischen Entwicklung, Die –, N 351
Zukunftsprobleme des Mittelschulchemieunterrichtes, Gegenwärtiger Stand und –, 264; M 44
Zürich, Chemische Gesellschaft –, N 41, 158, 201, 225, 401, 460; V 79, 114, 150
Zusammenarbeit, N 83, 117, 461
– Georg Fischer – Oederlin, N 83
– Landis & Gyr – Zivy, N 117
– Sandoz – Contraves, N 461
Zusammenschluß, N 83, 117, 314, 403
– Chemische Werke Hüls – Veba-Chemie, N 83
– Ciba AG – J.R. Geigy AG, Basel, N 314, 403
– Roussel-Uclaf – Société Centrale de Dynamite, N 117
Zwischenformen des Enzym-Substrat-Komplexes, Chemische Erfassung von –, V 200

CHIMIA Volumen 24 Fasc. 1-1970 Pag. 1–48

Über Strukturaufklärung von Pigmentfarbstoffen mit kombinierter Spektroskopie*

Von B. K. Manukian[1] und H. Lichti
Forschung Farbstoffe/Aufheller/Tenside, Sandoz AG, Basel

Summary

The structure of some organic pigments was deduced by elementary analysis and combination of spectroscopic data.

Immer mehr gewinnt die Methode der Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit Hilfe der kombinierten Elektronen-, Infrarot-, Kernresonanz- und Massenspektroskopie an Bedeutung. Sieht man in Lehrbüchern und Monographien nach, welche diese Gebiete behandeln, so findet sich dort eine beachtliche Anzahl gelöster Probleme. Leider befassen sich aber die Autoren vorwiegend mit Verbindungen von relativ niedrigem Molgewicht oder mit Modellsubstanzen, die speziell zu didaktischen Zwecken hergestellt wurden. Lediglich auf dem Gebiet der organischen Naturstoffe (Steroide, Alkaloide usw.[2–10]) werden regelmäßig Probleme aus der Forschung diskutiert; Aufgaben aus der Praxis des Farbstoffchemikers sind hingegen unseres Wissens noch kaum mit Hilfe der kombinierten Spektroskopie gelöst und publiziert worden. Der Grund wird einerseits darin zu suchen sein, daß in der Literatur verhältnismäßig wenig Farbstoffspektren eingehend besprochen werden. Andererseits ist die vollumfängliche Deutung der IR-, UV-, NMR- und Massenspektren bei Substanzen, die gleichzeitig mehrere Chromophore, Wasserstoffbrücken usw. enthalten, sehr schwierig; die Schwierigkeit der Interpretation wird dadurch, daß Pigmente in den für die Absorptionsspektrometrie üblichen Lösungsmitteln vielfach sehr schwer löslich sind, noch erhöht.

Durch die Veröffentlichung der IR-Spektren zahlreicher kommerzieller Farbstoffe[11] wurde kürzlich versucht, den Mangel an Vergleichsspektren zu beheben. Zweifellos gestatten IR-Spektren wichtige Aussagen über die funktionellen Gruppen und das Grundgerüst des untersuchten Farbstoffs. Doch sehr häufig sind die Substanzen so kompliziert gebaut, daß es unmöglich ist, nur mit Hilfe eines IR-Spektrums die genaue Struktur abzuleiten. Insbesondere sind wir der Ansicht, daß einem Forschungschemiker wenig gedient ist mit dem Passus «its infra-red spectrum is, of course, very characteristic».

Die Erfahrung zeigt, daß mit jeder der erwähnten spektroskopischen Methoden leicht und schnell ein Teil oder Teile der Struktur nachgewiesen werden können; die Befunde, die die einzelnen Methoden liefern, ergänzen sich weitgehend. Zieht man in Betracht, daß der Forschungschemiker in der Praxis höchst selten vor einem Stoff steht, über dessen Konstitution er absolut nichts weiß, so heißt dies: mit Hilfe der kombinierten Spektrometrie müssen lediglich Teile der gesamten Struktur aufgeklärt werden.

In Patentschriften und Färbemusterkarteien wird bei Pigmenten in der Regel das Grundgerüst bzw. die chemische Klasse angegeben, die der Verbindung zugrunde liegt. Es ist nun die Aufgabe des Chemikers, den nicht beschriebenen, noch unbekannten Teil des Moleküls aufzuklären. Wie dies ohne großen Aufwand mit Hilfe der kombinierten Spektroskopie durchgeführt werden kann, soll in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden. Zu diesem Zwecke besprechen wir die Spektren einiger organischer Pigmente; bei andern Farbstoffklassen ist ein analoges Verfahren anzuwenden[12].

Eine vor kurzem veröffentlichte Färbemusterkartei organischer Pigmente[13] erwähnt eine Anzahl neuer Farbstoffe. Dabei wurde angegeben, daß diese Produkte ihrer chemischen Konstitution nach vorwiegend zu der Tetrachlor-isoindolinon- (I) und der Dioxazin-Reihe (II) gehören[14].

* Eingegangen am 12. September 1969.

[1] Derzeitige Adresse des ersten Autors: Istituto di Chimica Organica e Chimica Industriale dell'Università di Bologna.

[2] I. C. P. Schwarz, *Physical Methods in Organic Chemistry*, Oliver & Boyd, Edinburgh/London 1964.

[3] J. C. D. Brand und G. Eglinton, *Application of Spectroscopy to Organic Chemistry*, Oldbourne Press, London 1965.

[4] R. M. Silverstein und G. C. Bassler, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 2. Auflage, J. Wiley & Sons, New York 1967.

[5] D. W. Mathieson, *Interpretation of Organic Spectra*, Academic Press, London 1965.

[6] St. K. Freemann, *Interpretive Spectroscopy*, Reinhold Publ. Corp., Chapman & Hall, London 1965.

[7] I. R. Dyer, *Spectroscopie d'Absorption appliquée aux composés organiques*, Dunod, Paris 1967.

[8] J. P. Phillips, *Spectra-Structure Correlation*, Academic Press, New York 1964.

[9] Y. Yukawa, *Handbook of Organic Structural Analysis*, W. A. Benjamin, Inc., New York 1965.

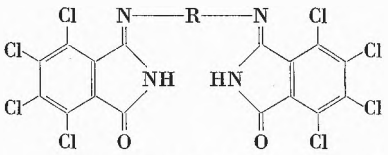
[10] A. I. Baker und T. Cairns, *Spectroscopic Techniques in Organic Chemistry*, und *More Spectroscopic Problems in Organic Chemistry*, *Spectroscopy in Education*, Vol. 2 und 4, Heyden & Sons, Ltd., London 1965.

[11] A. McClure, J. Thomson und J. Tannahill, *J. Oil Colour Chemist's Assoc. 51* (1968) 580.

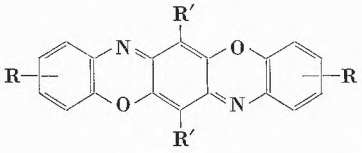
[12] Die nachfolgende Aufgabenstellung ist vor allem für die Studierenden höherer Semester und jüngere Hochschulabsolventen gedacht.

[13] Geigy AG, Basel, *Irgazin-Pigmente in Kunststoffen*, Nr. 1453 (April 1968).

[14] Geigy, USP 2 973 358 (1961), SP 346 218 (1956), SP 412 156 (1962). DP 1 243 303 (1963), USP 3 009 913 (1961), EP 878 661 (1958); vgl. auch A. Pugin, *Chimia, Suppl. 3. Internationales Farbensymposium*, 1968 S. 51.



$C_{16}H_2O_2N_4Cl_8R$ (I)



$C_{18}H_6O_2N_2R_2R'_2$ (II)

Es stellt sich nun die Aufgabe, die Gruppierung R bei I, bzw. R und R′ bei II auf spektroskopischem Wege aufzuklären.

Problemstellung 1

Gegeben: *C.I.-Pigment Yellow 109* mit der Struktur I bei unbekanntem R.

(a) In der Annahme, daß R = Null ist, d.h., daß das Produkt ein Hydrazinabkömmling ist, läßt sich die provisorische Bruttoformel $C_{16}H_2O_2N_4Cl_8$ (565,8)

ber. C 33,96 H 0,36 N 9,90 Cl 50,12%

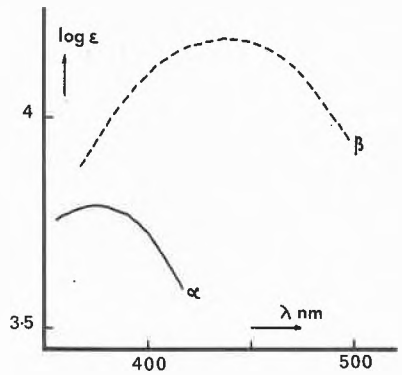


Abb. 1. Absorptionsspektrum im Sichtbaren (Dimethylformamid) *α*) C.I.-Pigment Yellow 109, *β*) C.I.-Pigment Yellow 110

ableiten. Die Verbrennungsanalyse von Pigment 109 ergab hingegen

gef. C 42,94 H 1,29 N 8,49 Cl 42,94%

R kann also nicht gleich Null sein, sondern muß Kohlenstoff- und Wasserstoffatome enthalten.

(b) Im Sichtbaren zeigt der gelbe Farbstoff 109 eine Endabsorption bei 400 nm mit log ε etwa 3,7 (vgl. Abb. 1, Kurve α).

(c) Für eine Verbindung mit 8 Cl-Atomen ist im Massenspektrum eine charakteristische Molekular-Peak-Gruppe zu erwarten[15]. Dabei sollte der Molekular-Peak oberhalb *m*/e 562 (Nominalmasse von $C_{16}H_2O_2N_4Cl_8$) liegen. Wie aus der Abb. 2 zu entnehmen ist, treten bei *m*/e 652, 654, 656, 658, 660 und 662 Signale auf, deren Intensitäten einer Verbindung mit 8 Chloratomen entsprechen. Ferner läßt sich ein Fragment mit Peaks bei *m*/e 384, 386, 388, 390 und 392 beobachten, deren Reihenfolge und relative Intensitäten auf eine Verbindung mit 4 Chloratomen hinweisen. Unter Berücksichtigung der Verbrennungsanalyse (1a) und der Nominalmasse 652 wird für das Molekular-Ion von Substanz 109 die Bruttoformel $C_{23}H_8O_2N_4Cl_8$ abgeleitet. Zieht man daraus die provisorisch angenommene Bruttoformel $C_{16}H_2O_2N_4Cl_8R$ (Struktur I) ab, so verbleibt für R die Gruppe C_7H_6.

(d) Das Kernresonanzspektrum des Pigments 109 ist in Abb. 3 wiedergegeben. Die Integrierung des bei 11,3 ppm auftretenden Peaks ergab 11 mm. Nach Abzug von 5 mm, entsprechend dem Anteil der in deuterierter Trifluoressigsäure noch vorhandenen Protonen (Blindprobe), verbleiben 6 mm für die zwei >N–H-Gruppen (2H). Das Signal bei 7,9 ppm (integriert 9 mm) ergibt 3 aromatische Wasserstoffe. Ferner sind bei 2,6 ppm (etwa 9,5 mm) die drei aliphatischen Wasserstoffe einer Methylgruppe nachweisbar (vgl. Abb. 3)[16], die an einem wasserstofffreien Atom haftet.

[15] J.H. Beynon, *Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1960, S. 299.

[16] Das bei 4,25 ppm auftretende Signal deutet auf eine CH_3O-Gruppe hin. Es handelt sich um eine Spur Verunreinigung, welche trotz unserer Reinigung nicht ganz eliminiert worden ist.

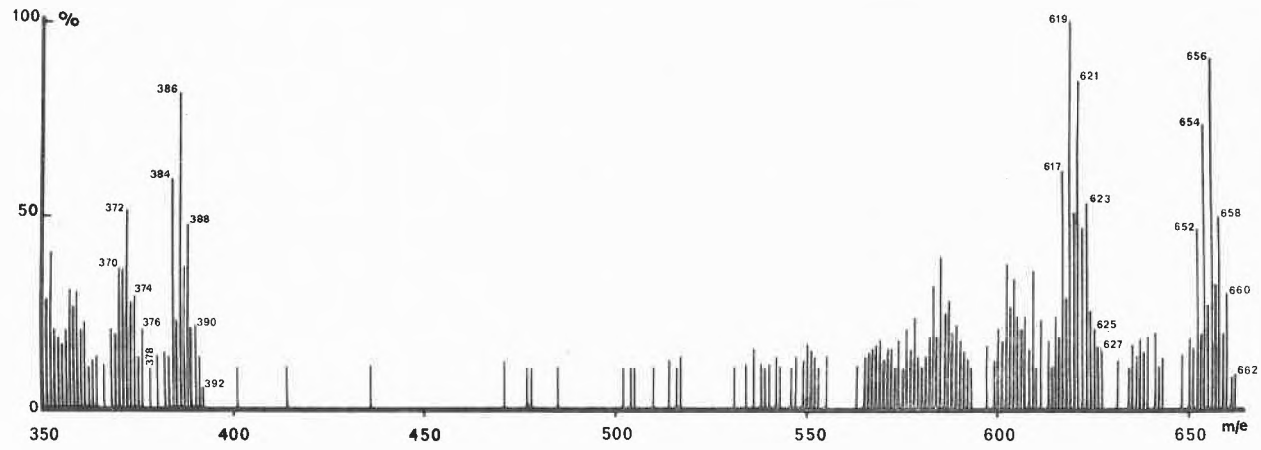


Abb. 2. Massenspektrum von C.I.-Pigment Yellow 109

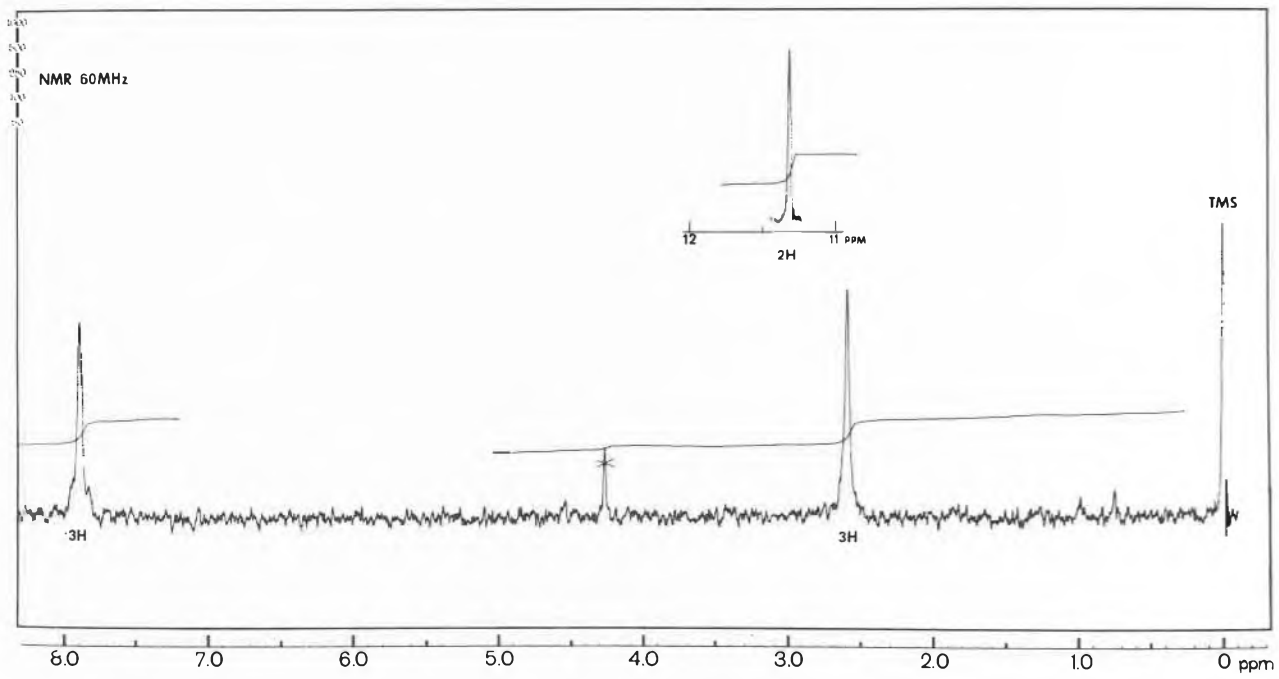
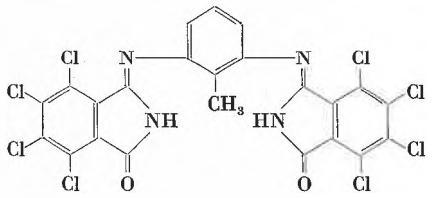


Abb. 3. NMR-Spektrum von C.I.-Pigment Yellow 109 (CF_3COOD)

(e) Das in Nujol aufgenommene IR-Spektrum (vgl. Abb. 4) zeigt bei etwa 3330 cm^{-1} eine NH-Bande, welche für das Vorliegen eines Imids spricht. Die beiden Carbonylfrequenzen 1742 cm^{-1} und 1730 cm^{-1} deuten auf eine Carbonamid-Fünfring-Struktur hin. Die Bande bei 1730 cm^{-1} paßt sehr gut für ein Fünfring-Keto-System, hingegen ist die genauere Deutung von 1742 cm^{-1} schwieriger. Vermutlich hängt diese zweite CO-Absorption mit der räumlichen Anordnung der betreffenden Verbindung zusammen. Die Frequenz bei etwa 1660 cm^{-1}, welche bei allen Isoindolinonfarbstoffen auftritt, spricht für das Vorliegen einer >C=N-Bindung. Die zwei Absorptionsbanden im Fingerprintgebiet, 798 cm^{-1} (aromat-H def., *out-of-plane)* und 720 cm^{-1} (Ring def.), sind typische Beweise dafür, daß drei benachbarte aromatische H-Atome vorkommen.

Bilanz:



C.I.-Pigment Yellow 109

Problemstellung 2

Gegeben: *C.I.-Pigment Yellow 110* mit Struktur I bei unbekanntem R.

Wie bei der Problemstellung 1 wurde wiederum R = Null eingesetzt bzw. die provisorische Bruttoformel

$$C_{16}H_2O_2N_4Cl_8\,(568{,}8)$$

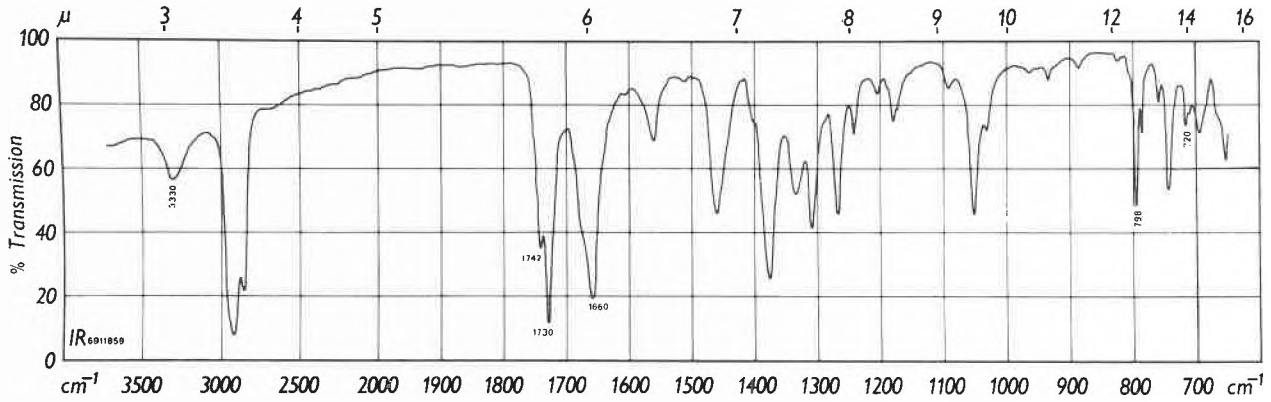


Abb. 4. IR-Spektrum von C.I.-Pigment Yellow 109 (Nujol)

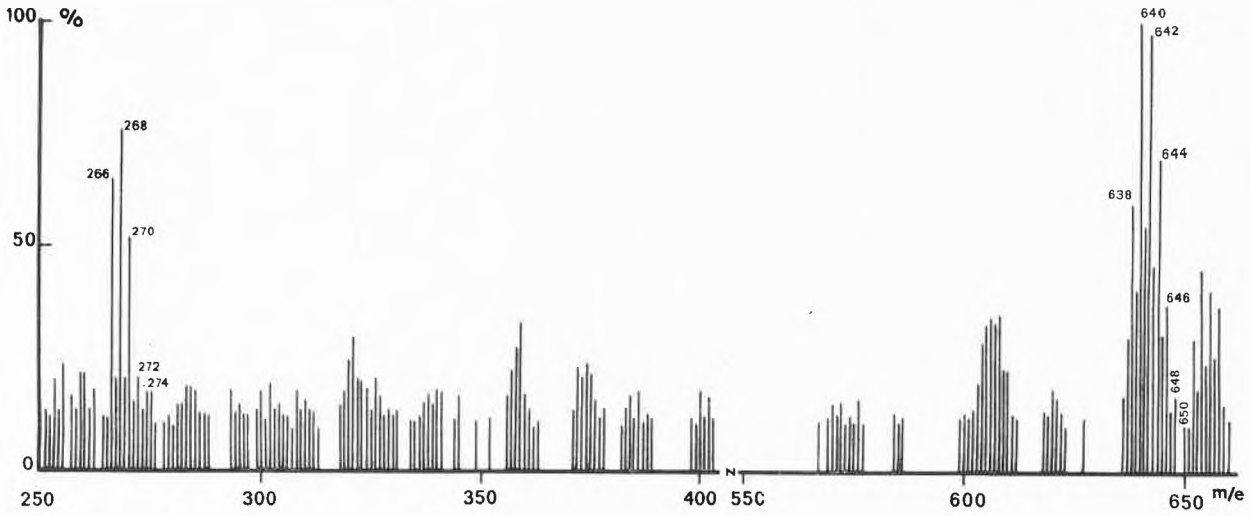


Abb. 5. Massenspektrum von C.I.-Pigment Yellow 110

ber. C 33,96 H 0,36 N 9,90 Cl 50,12%

angenommen. Die Verbrennungsanalyse von Pigment 110 ergab:

gef. C 41,2 H 1,1 N 8,6 Cl 42,9%

Der Vergleich dieser berechneten Werte mit den gefundenen Werten zeigt, daß auch in diesem Falle R nicht gleich Null sein kann; auch ein Vergleich der Analysen von Pigment 109 bzw. 110 läßt erkennen, daß die beiden Substanzen sich sehr wenig (vermutlich um eine CH_2-Gruppe) voneinander unterscheiden.

(a) Der Absorptionskurvenverlauf von 110 im sichtbaren Gebiet (vgl. Abb. 1, Kurve β) ist ähnlich demjenigen von 109, allerdings sowohl bathochrom als auch hyperchrom verschoben. Die Strukturen beider Farbstoffe müssen somit sehr ähnlich sein.

(b) Im Massenspektrum (vgl. Abb. 5) sind Signale bei m/e 638 (Nominalmasse), 640, 642, 644, 646 und 648 zu finden, welche ungefähr 8 Chloratomen entsprechen[17]. Die oberhalb m/e 650 beobachteten Peaks wurden nicht berücksichtigt[18]. Typisch für die Isoindolinonfarbstoffe

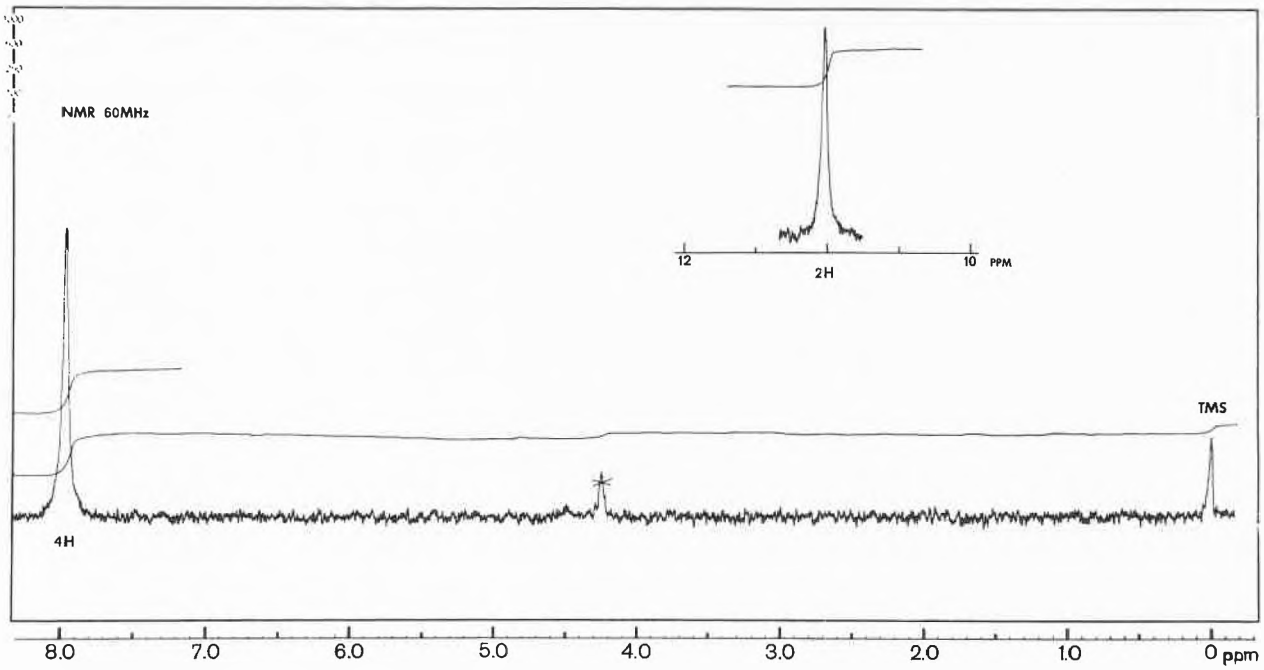


Abb. 6. NMR-Spektrum von C.I.-Pigment Yellow 110 (CF_3COOD)

[17] Erst bei der Berücksichtigung sämtlicher Isotopen kommt man auf ein Intensitätsverhältnis, welches genau 8 Chloratomen entspricht.

[18] Eine durch Hochvakuumsublimation gereinigte Probe zeigte die erwähnten Peaks nicht mehr.

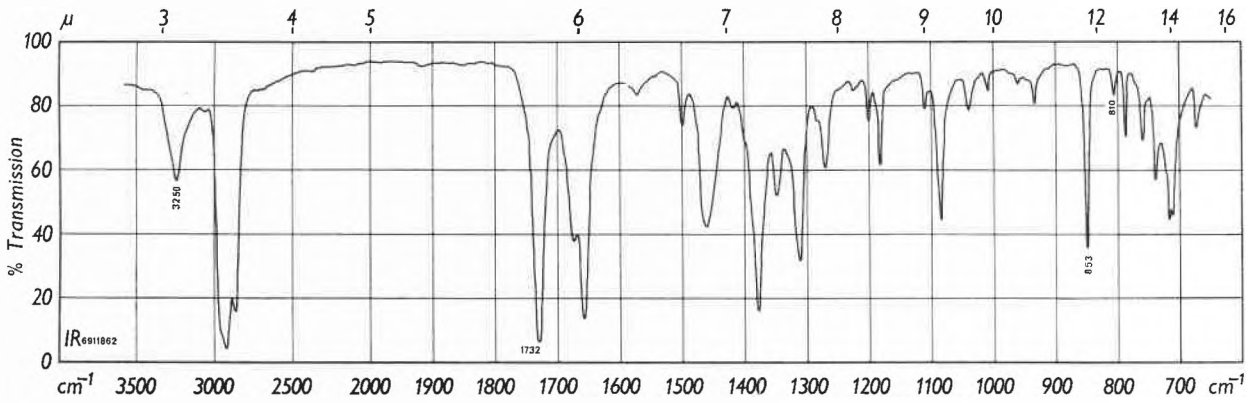


Abb. 7. IR-Spektrum von C.I.-Pigment Yellow 110 (Nujol)

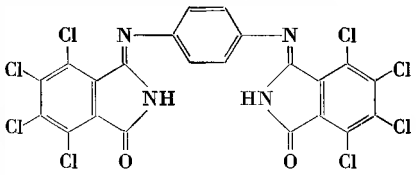
scheint das Auftreten eines Fragments mit Peaks bei *m/e* 266 (Nominalmasse), 268, 270, 272 und 274 zu sein, deren Intensitäten einem Ion mit 4 Chloratomen entsprechen.

Auf Grund der Verbrennungsanalyse (2a) und der Nominalmasse 638 läßt sich nun für Pigment 110 die Bruttoformel $C_{22}H_6O_2N_4Cl_8$ ableiten. Zieht man daraus die provisorische Bruttoformel $C_{16}H_2O_2N_4Cl_8R$ (Struktur I) ab, so bleibt für R C_6H_4 übrig.

(c) Im Kernresonanzspektrum (vgl. Abb. 6) ist bei 11,05 ppm wiederum das Signal für die beiden Imidgruppen (>N–H) zu finden. Nach Integration und Abzug der Blindprobe (etwa 5,5 mm) verbleiben im ganzen etwa 9 mm für die beiden N-Wasserstoffe. Vier aromatische Protonen sind bei etwa 8,05 ppm nachweisbar (integriert etwa 17,5 mm). Mit Ausnahme der Verunreinigung bei etwa 4,25 ppm werden keine weiteren Signale beobachtet.

(d) Im IR-Spektrum (vgl. Abb. 7) findet man die Imidbanden schon bei etwa 3250 cm^{-1}, ferner eine einzige Carbonylfrequenz bei 1732 cm^{-1} als Hinweis auf das Vorliegen einer Carbonamid-Fünfring-Struktur. Im Fingerprintgebiet sind die Banden 853 cm^{-1} und vor allem 810 cm^{-1} zu erwähnen. Nach BELLAMY[19] kann eine *p*-Substitution vorliegen, wenn eine starke Bande im Abschnitt 800–860 cm^{-1} vorkommt[20]. Nach unseren Erfahrungen ist dieses Gebiet zu breit bemessen worden. Vermutlich erachtet FLETT[21] das Gebiet zwischen 810 und 833 cm^{-1} als ausreichend und charakteristisch für die 1,4-Substitution (C–H def. *out-of-plane*). Wir glauben daher, in der Bande bei 810 cm^{-1} das signifikante Anzeichen für die *p*-Substitution zu sehen.

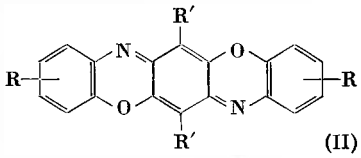
Bilanz:



C.I.-Pigment Yellow 110

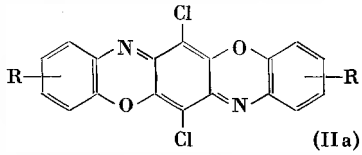
Problemstellung 3

Gegeben: *C.I.-Pigment Violet 35* mit Struktur II bei unbekannten R und R'.



(II)

Von Anfang an darf angenommen werden, daß R' = Cl bedeutet; denn fast alle Farbstoffe der Dioxazinreihe (Triphendioxazin) besitzen infolge ihrer Synthese zwei Chloratome im mittleren Benzolkern[22]. Auf Grund dieser Überlegung läßt sich für Pigment 35 die provisorische Strukturformel IIa ($C_{18}H_6O_2N_2Cl_2R_2$) aufstellen.



(IIa)

Nimmt man R = H an, so erhält man 9,10-Dichlortriphendioxazin mit der Bruttoformel $C_{18}H_8O_2N_2Cl_2$ (355,18)

ber. C 60,87 H 2,27 N 7,89 Cl 19,96%

[19] L. J. BELLAMY, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, Steinkopff, Darmstadt 1955, S. 51.

[20] W. SIMON und TH. CLERC, *Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1967, S. 42.

[21] M. ST. C. FLETT, *Physical Aids to the Organic Chemist*, Elsevier, Amsterdam 1962, S. 166.

[22] H. R. SCHWEIZER, *Künstliche organische Farbstoffe und ihre Zwischenprodukte*, Springer, Berlin/Heidelberg 1964, S. 284. K. VENKATARAMAN, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Vol. 2, Academic Press, New York 1952, S. 787.

Gegen diese Annahme sprechen die Verbrennungsanalyse mit den Werten

gef. C 63,90 H 3,88 N 8,01 Cl 10,40%

und das Absorptionsspektrum des Farbstoffs im Sichtbaren. 9,10-Dichlor-triphendioxazin (Struktur IIa mit R = H) ist nämlich rot[23]. Unsere Substanz ist jedoch nicht rot, sondern violett; sie zeigt im Absorptionsspektrum Maxima bei 527 nm (log ε 4,39), 566 nm (log ε 4,81), 613 nm (log ε 5,02) (vgl. Abb. 8)

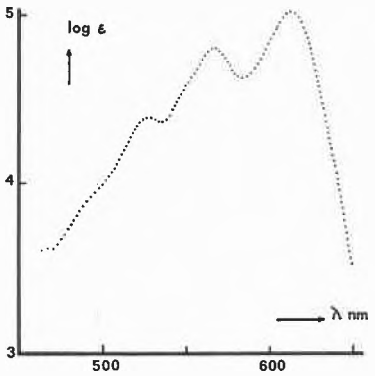
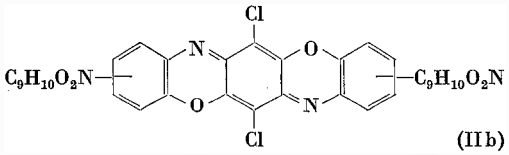


Abb. 8. Absorptionsspektrum von C.I.-Pigment Violet 35 im sichtbaren Gebiet (α-Chlornaphthalin)

(a) Im Massenspektrum erscheint der Peak der isotopenfreien Molekularionen bei *m/e* 680. Die Intensitäten der Isotopen-Peaks *m/e* 682 und 684 sind charakteristisch für das Vorliegen zweier Chloratome. Aus der Nominalmasse 680 (vgl. Abb. 9) und der Verbrennungsanalyse läßt sich die wahre Bruttoformel errechnen:

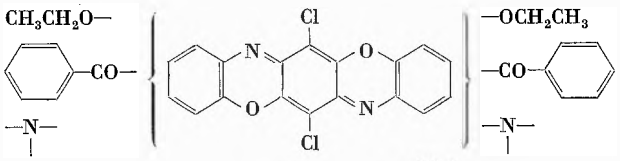
$$C_{36}H_{26}O_6N_4Cl_2$$

Zieht man davon die provisorisch angenommene Strukturformel IIa ($C_{18}H_6O_2N_2Cl_2R_2$) ab, so bleibt für 2 R = $C_{18}H_{20}O_4N_2$ übrig bzw. pro Molekülseite R = $C_9H_{10}O_2N$ (IIb).



(IIb)

Im weiteren werden im Massenspektrum Fragmente mit je 2 Chloratomen und den Nominalmassen 634 bzw. 575 gefunden. Das erste der beiden Fragmente läßt sich mit der Eliminierung von C_2H_6O (Äthanol 46[24]), das zweite durch die Abtrennung von C_7H_5O (Benzoyl 105[24]) erklären. Da aus dem Triphendioxazingerüst weder C_2H_6O noch C_7H_5O freigesetzt werden kann, muß die Fragmentierung in beiden Fällen an den Substituenten R = $C_9H_{10}O_2N$ erfolgt sein. Damit gelangt man zur Partialstruktur IIc.



(IIc)

(b) Im IR-Spektrum (vgl. Abb. 10) sei vor allem auf die Anwesenheit einer sekundären –NH-Bande bei 3320 cm^{-1} hingewiesen. Die Absorption bei 1660 cm^{-1} weist auf das Vorliegen einer Carbonamidgruppe (–CO–NH–)

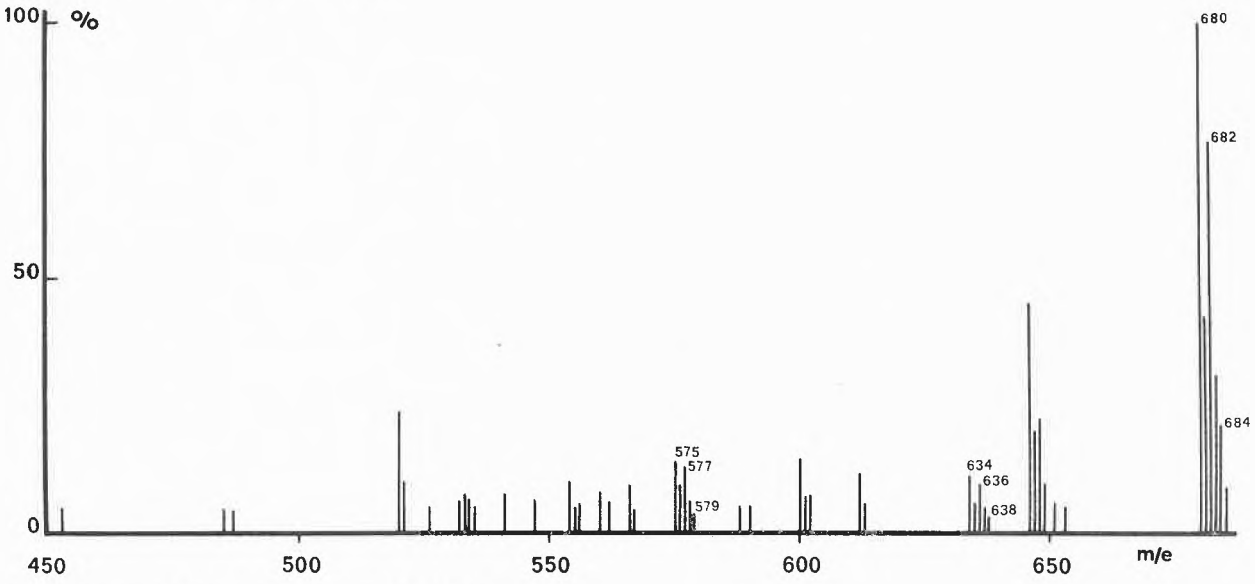


Abb. 9. Massenspektrum von C.I.-Pigment Violet 35

[23] H. E. Fierz-David, J. Brassel und F. Probst, *Helv. Chim. Acta 22* (1939) 1348.

[24] Im Massenspektrum ist dieses Fragment bei einer Intensität oberhalb 5% ebenfalls zu finden.

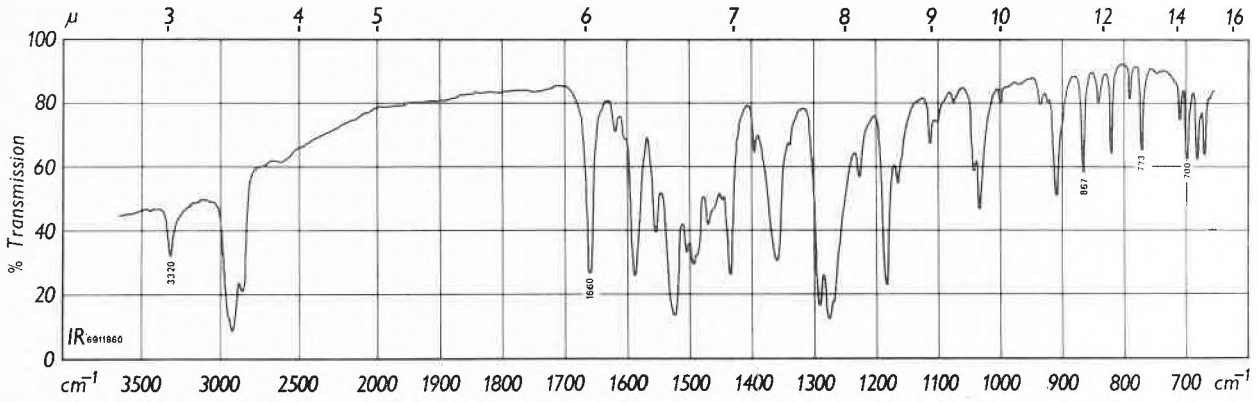


Abb. 10. IR-Spektrum von C.I.-Pigment Violet 35 (Nujol)

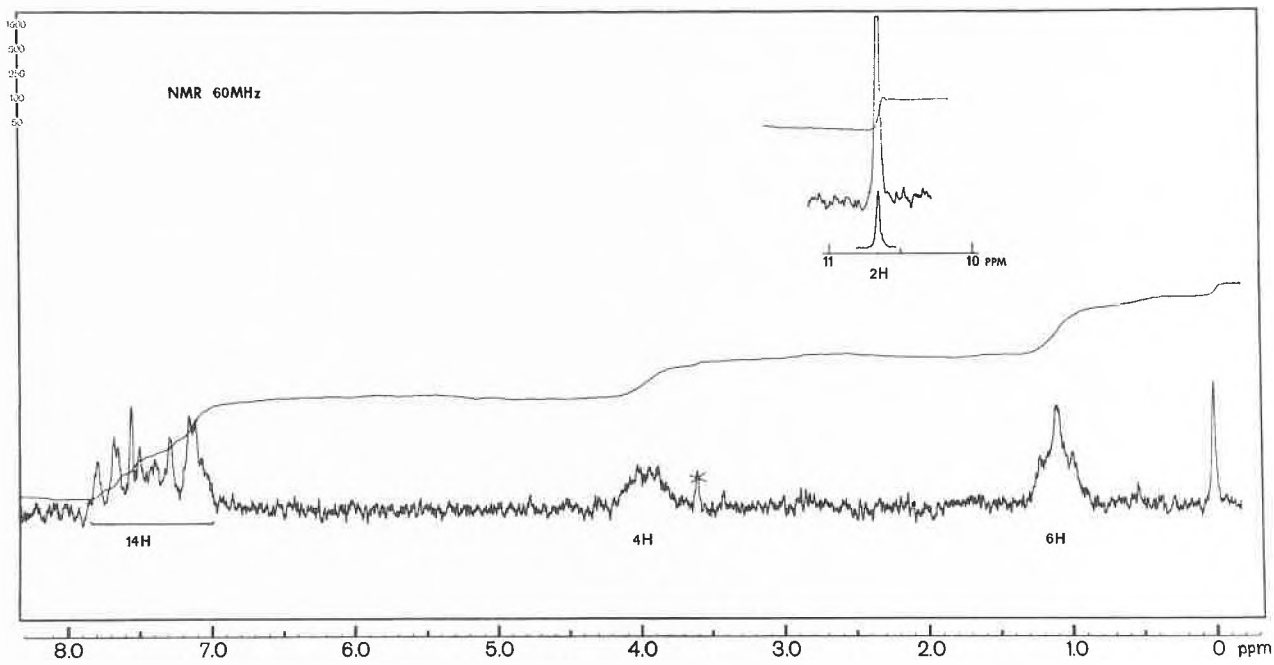
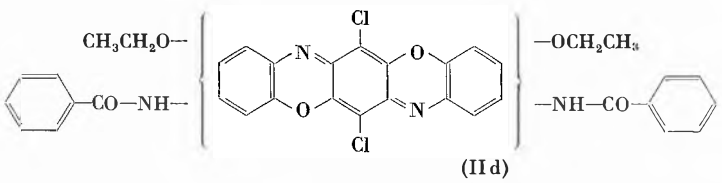


Abb. 11. NMR-Spektrum von C.I.-Pigment Violet 35 (D_2SO_4)

hin[25]. Die beiden im Fingerprintgebiet auftretenden Banden 700 und 773 cm^{-1} sind ein sicheres Anzeichen dafür, daß hier eine aromatische Monosubstitution vorliegt (IId)[26].

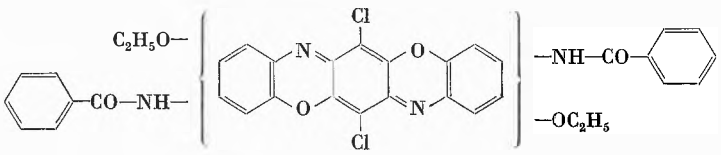


(IId)

(c) Im Kernresonanzspektrum (vgl. Abb. 11) sind aliphatische Protonen bei 1,1 ppm für CH_3–C– (integriert 19 mm) und bei 4,0 ppm für –C–CH_2–O– (integriert 12 mm) zu finden. In einer breiten Zone (7,0 bis 7,8 ppm) werden sämtliche aromatische Protonen (integriert 40 mm) registriert. Das im IR-Spektrum (vgl. Abb. 10) beobachtete sekundäre Amin kündet sich durch das austauschbare Proton bei etwa 10,65 ppm (integriert 6 mm)[27] an. Das Verhältnis der gefundenen Wasserstoffe lautet somit der Reihe nach 3 : 2 : 7 : 1. Da wir nun links und rechts des Dioxazingerüstes je einen gleichwertigen Substituenten R haben, folgt die Reihe 6 : 4 : 14 : 2, d. h. total 26 Wasserstoffe. Dies stimmt mit der wahren Bruttoformel überein.

[25] Lit.[21], S. 164.
[26] Lit.[21], S. 166; vgl. auch Lit.[19], S. 62.
[27] Die an dieser Stelle ausgeführte Integrierung ergab 14 mm. Davon mußte man 8 mm für die freie Schwefelsäure (Blindprobe) abziehen.

Bilanz:



C.I.-Pigment Violet 35

Die exakte Stellung der einzelnen Substituenten in den äußeren Phenylkernen läßt sich hier nur mit größerem Aufwand ableiten, weshalb darauf verzichtet wird.

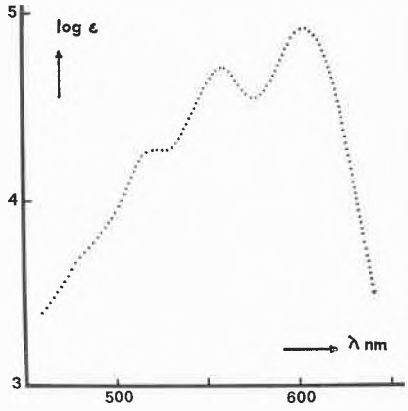


Abb. 12. Absorptionsspektrum von C.I.-Pigment Violet 34 im Sichtbaren (α-Chlornaphthalin)

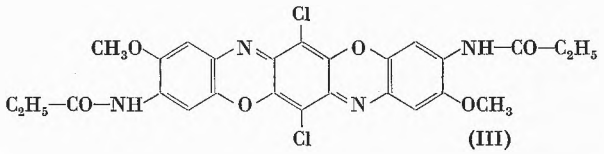
Problemstellung 4

Sehr oft kommt es vor, daß man die Struktur eines neuen und interessanten Farbstoffes nur vermutet. Dabei stellt sich die Frage: Wieweit kann man mit Hilfe der kombinierten Spektroskopie die vermutliche Struktur bestätigen?

Gegeben: *C.I.-Pigment Violet 34* mit wahrscheinlicher Struktur III und Elementaranalyse:

gef. C 56,4 H 4,0 N 10,0 Cl 12,5%.

Ferner vier Spektren: VIS (Abb. 12), IR (Abb. 13), NMR (Abb. 14) und MS (Abb. 15).



(III)

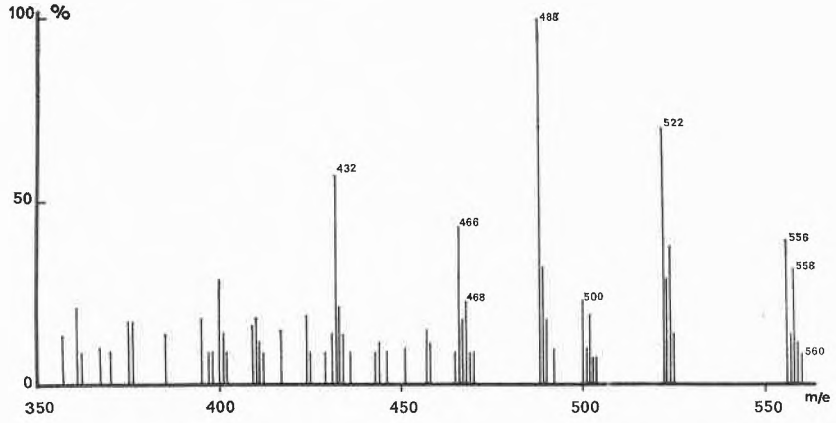


Abb. 13. Massenspektrum von C.I.-Pigment Violet 34

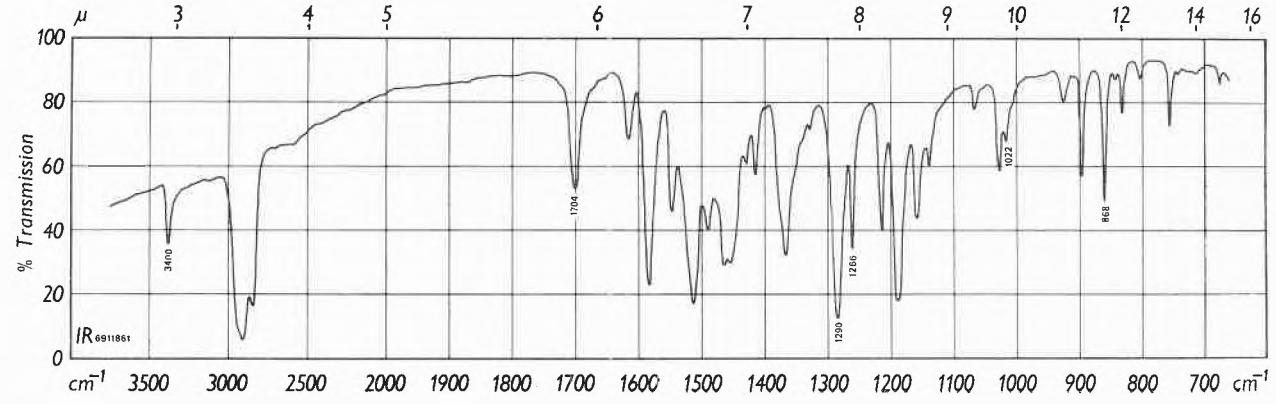


Abb. 14. IR-Spektrum von C.I.-Pigment Violet 34 (Nujol)

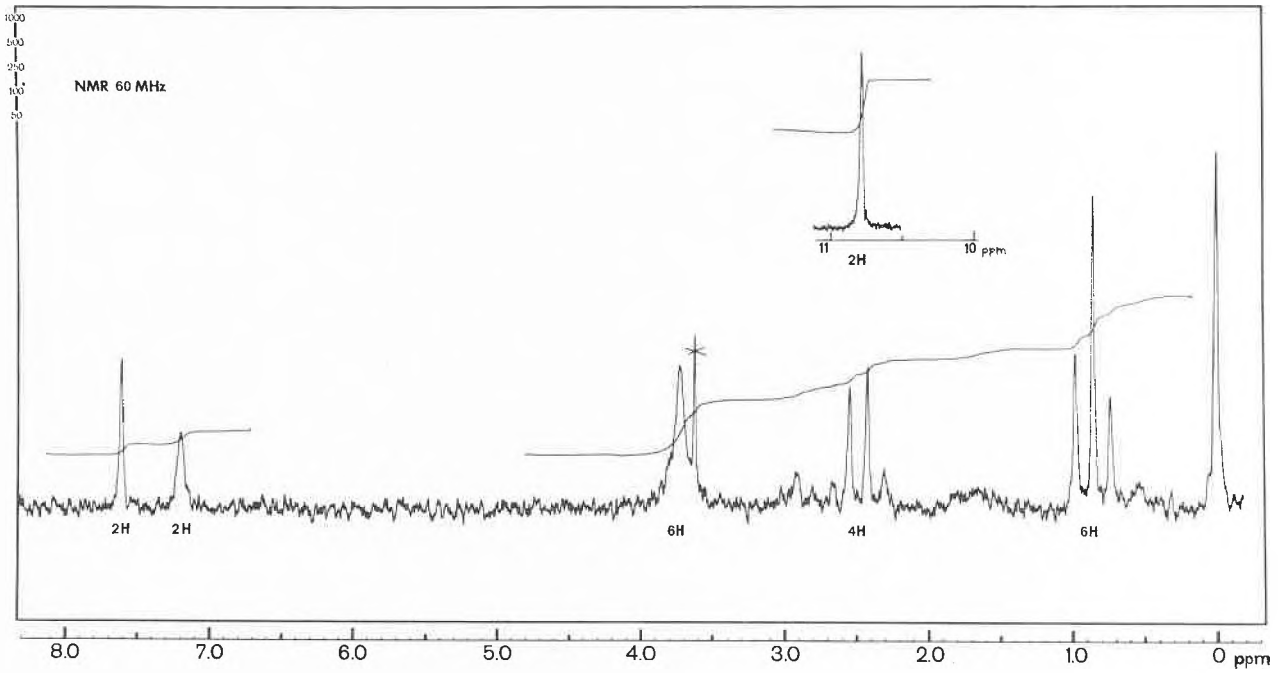


Abb. 15. NMR-Spektrum von C.I.-Pigment Violet 34 (D_2SO_4)

Aufgabenstellung

Der Leser ist nun aufgefordert, seine Kenntnisse im Interpretieren von Spektren selbständig anzuwenden und zu versuchen, die Struktur III (C.I.-Pigment Violet 34) zu begründen.

Experimenteller Teil

Die Absorptionsspektren wurden im sichtbaren Gebiet mit einem Beckman-Recording-Spectrophotometer (Modell DK-2A) und im IR mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen (Modell 21) aufgenommen.

Die NMR-Aufnahmen erfolgten bei einer Probetemperatur von etwa 33° mit einem Varian-Kernresonanzspektrographen Modell A-60 bei 60 MHz. Die Pigmente Yellow 109 und 110 wurden in CF_3COOD, Pigment Violet 34 und 35 in D_2SO_4 aufgenommen.

Die Massenspektren wurden mit einem CEC-Massenspektrometer (Modell 21-110B) aufgenommen. Die Aufnahmen erfolgten bei 2 bis $5 \cdot 10^{-6}$ Torr und Temperaturen zwischen 330 und 400°, Elektronenenergie: 70 eV, Ionenbeschleunigung 4 bis 8 kV. Bezogen auf den Basis-Peak wurden die Signale mit Intensitäten oberhalb 10% (beim Farbstoff C oberhalb 5%) angegeben.

Die Analysensubstanzen schmelzen oberhalb 350° und wurden nach der Reinigung 12 Stunden bei 140° im Trockenschrank getrocknet.

C.I.-Pigment Yellow 109. Eine Probe des Pigments wurde dreimal aus α-Chlornaphthalin umkristallisiert, mit Benzol und Methanol gewaschen und getrocknet. Absorptionsspektrum im Sichtbaren: c = 88,2 mg/Liter, λ_{max} 377 nm mit log ε 3,79 (vgl. Abb. 1, Kurve α). IR-Spektrum: Abb. 4. NMR-Spektrum: aufgenommen in CF_3COOD, δ_{TMS} = Null (Abb. 3). Massenspektrum: Abb. 2.

$C_{23}H_8O_2N_4Cl_8$ (655,97)

Ber. C 42,11 H 1,23 N 8,54 Cl 43,24%
Gef. C 42,94 H 1,29 N 8,49 Cl 42,94%

C.I.-Pigment Yellow 110. Eine Probe des Farbstoffs wurde dreimal mit Trichlorbenzol ausgekocht, der Rückstand mit Benzol und Methanol gewaschen und getrocknet. Absorptionsspektrum im Sichtbaren: c = 21,84 mg / Liter, λ_{max} 438 nm mit log ε 4,18 (vgl. Abb. 1, Kurve β). IR-Spektrum: Abb. 7. NMR-Spektrum: aufgenommen in CF_3COOD, δ_{TMS} = Null (Abb. 6). Massenspektrum: Abb. 5.

$C_{22}H_6O_2N_4Cl_8$ (641,94)

Ber. C 41,16 H 0,94 N 8,73 Cl 44,18%
Gef. C 41,2 H 1,1 N 8,6 Cl 42,9 %

C.I.-Pigment Violet 35. Eine Probe wurde zweimal aus α-Chlornaphthalin umkristallisiert, mit Benzol und Methanol gewaschen und getrocknet. Absorptionsspektrum im Sichtbaren: c = 11,3 mg/Liter, λ_{max} in nm (log ε) 527 (4,39), 566 (4,81), 613(5,02)(vgl. Abb. 8). IR-Spektrum: Abb. 10. NMR-Spektrum: Aufnahme in D_2SO_4 mit 3-(Trimethylsilyl)-propansulfonsäure-Natriumsalz als Standard (Abb. 11). Massenspektrum: Abb. 9.

$C_{36}H_{26}O_6N_4Cl_2$ (681,5)

Ber. C 63,44 H 3,84 N 8,22 Cl 10,40%
Gef. C 63,9 H 3,9 N 8,0 Cl 10,4 %

C.I.-Pigment Violet 34. Eine Probe wurde zweimal aus α-Chlornaphthalin umkristallisiert, mit Benzol und Methanol gewaschen und getrocknet. Absorptionsspektrum im Sichtbaren: c = 12,1 mg / Liter, λ_{max} in nm (log ε) 520 (4,27), 558 (4,71), 603 (4,92) (vgl. Abb. 12). IR-Spektrum: Abb. 14. NMR-Spektrum: Aufnahme in D_2SO_4 mit 3-(Trimethylsilyl)-propansulfonsäure-Natriumsalz als Standard (Abb. 15). Massenspektrum: Abb. 13.

$C_{26}H_{22}O_6N_4Cl_2$ (557,4)

Ber. C 56,03 H 3,98 N 10,05 Cl 12,72%
Gef. C 56,4 H 4,0 N 10,0 Cl 12,5 %

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Labor (Leitung: Dr. W. SCHÖNIGER) ausgeführt. Die Spektrenaufnahmen von VIS, IR, MS und NMR verdanken wir unserem physikalisch-chemischen Laboratorium (Dr. M. KOHLER und Dr. P. NIKLAUS).

Die vorliegende Publikation erfolgt im Einverständnis mit der Firma Geigy AG, Basel.

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Antigenfunktion und Molekularstruktur*

Summary

Some of the relationships between molecular organization and antigenic properties are briefly discussed and the importance of highly defined synthetic antigens in further studies is emphasized. Examples are mainly chosen from work carried out with penicilloyl conjugates.

Ein wesentliches Ziel der neueren Antigenchemie besteht darin, die Beziehungen zwischen der molekularen Organisation eines Antigens und seinen verschiedenen Funktionen zu beschreiben. Während hierfür in den letzten Jahren vorwiegend höhermolekulare Aminosäurepolymere und davon abgeleitete Haptenkonjugate verwendet wurden[1], sind Antigene mit rigoros definierter Struktur bisher nur vereinzelt herangezogen worden. Es ist jedoch anzunehmen, daß strukturell exakt definierte Antigene in Zukunft eine größere Rolle spielen werden, und zwar vor allem aus zwei Gründen:

a) Dank moderner Verfahren der synthetischen Peptidchemie, insbesondere dank der Verwendung von Zweiphasenmethoden ohne Isolierung von Zwischenprodukten, scheint es möglich, in den Molekularbereich zwischen 1000 und 3000 vorzustoßen und ohne übergroßen Aufwand definierte und spezifisch konstruierte Peptidantigene darzustellen. Bereits bekannte, immunogene Peptide dieser Größenordnung sind beispielsweise dinitrophenyliertes Bacitracin A (DNP$_3$-BAC A)[2], Benzylpenicilloyl-Bacitracin F (BPO$_1$-BAC F)[3,4] und Dinitrophenyl-Octalysin (DNP$_1$-[Lys]$_8$)[5].
b) Wichtige Aspekte der Antigenität lassen sich auch mit nicht immunogenen Molekülen der obengenannten Größenordnung und zum Teil sogar mit kleinmolekularen Konjugaten untersuchen. Dies gilt namentlich für die Allergenfunktion (eine allgemeine Übersicht über die verschiedenen Antigenfunktionen findet sich in Tabelle I).

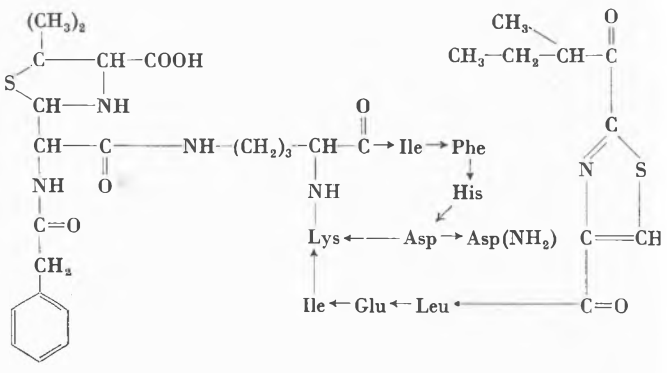
Tabelle II enthält eine Zusammenstellung der verschiedenen Antigenkategorien am Beispiel der Benzylpenicilloyl-Konjugate, welche ganz grob nach strukturellen Kriterien, insbesondere nach der Zahl der Haptengruppen, geordnet sind. Die Benzylpenicilloyldeterminante (Abkürzung: BPO) wurde in den bisherigen Untersuchungen vor allem deshalb verwendet, weil sie analytische und präparative Vorteile bietet und weil zudem die Möglichkeit besteht, gewisse Teste auch auf menschliche Patienten zu übertragen, welche durch Penicillin sensibilisiert worden sind.

Tabelle I. Antigenfunktionen

Antigenität:	Erzeugung einer Immunantwort und spezifische Reaktion mit deren Produkten (Vollantigenität)
Immunogenität:	Induktion der Antikörperbildung und/oder Spättypusüberempfindlichkeit
Allergenität:	Auslösung allergisch entzündlicher Reaktionen (Anaphylaxie, Arthus, Spättypus) bei sensibilisierten Individuen
Tolerogenität:	Induktion spezifischer immunologischer Toleranz

Unter den plurivalenten Konjugaten wird ein Penicilloyl-Protein aufgeführt, welches als Vollantigen sämtliche immunologischen Funktionen beherrscht; weiter findet sich ein maximal substituiertes Benzylpenicilloyl-poly-L-lysin, welches sich als nicht immunogen erweist. Substituiert man Poly-L-lysin nur teilweise mit Penicilloylgruppen, sorgt aber dafür, daß die restlichen Aminogruppen durch Behandlung mit Bernsteinsäureanhydrid sukzinyliert werden, so erhält man ebenfalls ein nicht immunogenes Konjugat (in Tabelle II nicht aufgeführt). Beide Konjugate können prinzipiell zur Auslösung von Sofortreaktionen in der Haut von Patienten,

Formel I. Monovalentes BPO-Bacitracin



* Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in St. Gallen am 4. Oktober 1969.

[1] Eine Übersicht neueren Datums über dieses Gebiet gibt M. SELA, *Adv. Immunol. 5* (1966) 29.

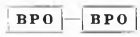
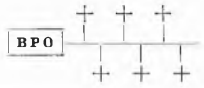
[2] J. G. ABUELO und Z. OVARY, *J. Immunol. 95* (1965) 113.

[3] A. L. DE WECK und C. H. SCHNEIDER, *Immunology 14* (1968) 457.

[4] C. H. SCHNEIDER und A. L. DE WECK, unpublizierte Versuche.

[5] S. F. SCHLOSSMAN, A. YARON, S. BEN-EFRAIM und H. A. SOBER, *Biochemistry 4* (1965) 1638.

Tabelle II. Antigenität von Benzylpenicilloyl-Konjugaten

Antigene*	Immunogenität (Induktion von Anti-BPO-Antikörpern)	Auslösende Funktionen** Antikörper-präzipitation	Anaphylaxie PCA	Anaphylaxie SA	Arthus-Reaktion	Q-E-Hautreaktion
Plurivalent:						
BPO-Protein	+++	+++	+++	+++	+++	+++
BPO_H-PLL	–	+++	+++	+++	+++	+++
Bivalent:						
BPO_2-HEX 	–	–	++	++	–	++
Monovalent:						
BPO-BAC	++	–	–	–	–	–
BPO-EACA	–	–	–	–	–	–
Pseudomonovalent:						
BPO_1-PLL 	++	–	+++	+++	+++	+++

* BPO-Protein: Hochpenicilloyliertes bovines Gammaglobulin und Humanserumalbumin werden verwendet.
BPO_H-PLL: Hochpenicilloyliertes Poly-L-lysin; mittlere Kettenlänge $n_{Lys} = 12$.
BPO_2-HEX: N^1N^6-Bis-benzylpenicilloyldiamidohexan.
BPO-BAC: siehe Formel I.
BPO-EACA: N^ϵ-Benzylpenicilloyl-aminocapronsäure.
BPO_1-PLL: Im Mittel monopenicilloyliertes Poly-L-lysin der mittleren Kettenlänge $n_{Lys} = 12$.
Nähere Angaben siehe Lit.[3] und [9].

** PCA: Passive Hautanaphylaxie beim Meerschweinchen.
SA: Systemischer anaphylaktischer Schock beim Meerschweinchen.
Q-E: Soforthautreaktionen vom Quaddel-Erythem-Typ in (penicilloylspezifisch) überempfindlichen Patienten.

die durch Penicillin (penicilloylspezifisch) sensibilisiert worden sind, verwendet werden. Bemerkenswert ist, daß dagegen schwach penicilloylierte (nicht sukzinylierte) und somit basische Polylysin-Konjugate immunogen sein können.

Monovalente Konjugate sind einmal N^ϵ-Benzylpenicilloylaminocaproat, welches als klassisches, kleinmolekulares Hemmhapten die meisten immunologischen Funktionen inhibiert, ferner Benzylpenicilloyl-Bacitracin F (I)[6]. Letzteres verdient besonders hervorgehoben zu werden, scheint es doch zu einer besonderen Klasse von unvollständigen Antigenen zu gehören: zu den reinen Immunogenen[3]. Derartige Antigene können immunisieren, aber im bereits immunisierten Organismus keine Reaktionen auslösen. Theoretisch läßt sich dieses Verhalten aus der Monovalenz des Antigens in bezug auf das Hapten (Penicilloyl) befriedigend herleiten. Dabei muß vorausgesetzt werden, daß *in vivo* durch Antigenassoziationen oder Adsorptionen keinerlei immunologisch aktive, plurivalente Komplexe entstehen. Diese Voraussetzung trifft aber keinesfalls für alle monovalenten Konjugate zu. So ist beispielsweise das als «pseudomonovalent» aufgeführte Penicilloyl-Polylysin, welches im Durchschnitt weniger als eine Penicilloylgruppe pro Molekül enthält, in der Lage, im sensibilisierten Organismus Reaktionen auszulösen, was wenigstens zum Teil nur dank der Bildung plurivalenter Antigenkomplexe möglich sein dürfte[3]. Reine Immunogene können prinzipiell zur Immunisierung oder spezifischen Desensibilisierung herangezogen werden, ohne daß anaphylaktische Nebenreaktionen befürchtet werden müssen; sie sind daher für die praktische Medizin von beträchtlichem Interesse.

Das bivalente Konjugat N^1N^6-Bis-benzylpenicilloyldiamidohexan, welches keine gegen die Penicilloyldeterminante gerichteten Kaninchenantikörper zu präzi-

[6] Über die Struktur von Bacitracin F (ältere Bezeichnung Bacitracin C) siehe L. C. Craig, J. R. Weisinger, W. Hausmann und E. J. Harfenist, *J. Biol. Chem. 199* (1952) 259; ferner W. Konigsberg und L. C. Craig, *J. Org. Chem. 27* (1962) 934.

Tabelle III. Auslösung von Sofortreaktionen mit niedermolekularen bivalenten Benzylpenicilloyl-Konjugaten bei einem überempfindlichen Patienten

Konjugat[a]	Molare Rotation[b] $[M]_D^{20}$	Quaddel-Erythem-Reaktionen in cm[c] 2,5 μM	12,5 μM	25 μM
N^1N^4-Bis-benzylpenicilloyldiamidobutan	910°	0,3/0	0,7/1,5	1,5/3,5
N^1N^6-Bis-benzylpenicilloyldiamidohexan	780°	1,5/3,5	1,5/3,5	1,5/3,5
N^1N^{10}-Bis-benzylpenicilloyldiamidodecan	885°	0,3/0	0,3/0	0,7/2,0

[a] Die hier verwendeten Präparate sind analysenreine Bisbenzylammoniumsalze; sie wurden gleichzeitig in drei Konzentrationen intradermal gegeben.
[b] $c = 1$; H_2O.
[c] Erste Zahl: Quaddel-Durchmesser; zweite Zahl: Durchmesser der Erythem-Zone.

pitieren scheint, welches auch keine Arthus-Phänomene erzeugt, ist befähigt, anaphylaktische Reaktionen auszulösen. Ebenso löst es in der Haut überempfindlicher Patienten Soforttypusreaktionen aus. Bemerkenswert ist hierbei die Beobachtung, daß die «Auslösepotenz» homologer Konjugate, welche nur in der Länge der Kohlenwasserstoffbrücke zwischen den beiden Penicilloylamiddeterminanten sich unterscheiden, beträchtlich variieren kann. So löst das Hexankonjugat unter vergleichbaren Bedingungen ungefähr gleichstarke oder sogar bessere Hautreaktionen aus als zehnmal höhere Dosen der Butan- bzw. Decanderivate (Tabelle III).

Diese Beispiele zeigen zur Genüge, daß molekulare Parameter, wie Zahl, Verteilung und Ladung der Haptengruppen, die allergenen Eigenschaften eines Antigens entscheidend bestimmen können.

Von großem Interesse ist weiter die tolerogene Funktion. Ob ein Antigen immunisiert oder Toleranz erzeugt, scheint nach einigen gegenwärtigen Konzepten und Resultaten im wesentlichen von sekundären Faktoren, wie Applikationsart und Dosis des Antigens, abzuhängen. Wir prüfen gegenwärtig, inwieweit Hapten-Polysaccharid-Konjugate, die im Organismus über lange Zeiten gespeichert werden, zur Erzeugung haptenspezifischer Toleranz verwendet werden können. Hapten-Polysaccharide sind fähig, im sensibilisierten Organismus haptenspezifische Reaktionen auszulösen; sie sind dagegen – soweit bekannt – nur außerordentlich schwach immunogen [7, 8].

Die Ausnutzung der Möglichkeiten exakt definierter, synthetischer Antigene hat zögernd begonnen, und es ist anzunehmen, daß derartige Präparate bei den Untersuchungen der molekularen Mechanismen der verschiedenen Arten von Antigenreaktionen weiter eine wichtige Rolle spielen werden. Darüber hinaus sind die Möglichkeiten zur Herstellung unvollständiger Antigene, die nur die eine oder die andere der Antigenfunktionen beherrschen, für die praktische Medizin von unzweifelhafter Bedeutung.

Experimentelles

Die Penicilloylkonjugate wurden durch alkalische oder nahezu neutrale Inkubation der Träger mit Benzylpenicillin nach publizierten Methoden[9] dargestellt. Bei den derart gebildeten Penicilloylverbindungen handelt es sich stets um Penicilloinsäurederivate mit umgewandelter α-Carboxylfunktion.

Diese Arbeit wurde teilweise unterstützt durch Beiträge des Schweizerischen Nationalfonds und der Emil-Barell-Stiftung der F. Hoffmann-La Roche AG in Basel.

C. H. Schneider und A. L. de Weck

Abteilung für Allergie und klinische Immunologie, Inselspital, 3008 Bern

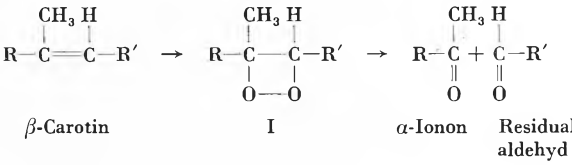
[7] C. H. Schneider und A. L. de Weck, *Immunochemistry 4* (1967) 331.
[8] C. H. Schneider, J. Michl und A. L. de Weck, in Vorbereitung.
[9] C. H. Schneider und A. L. de Weck, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 1695.

*Photosensibilisierte O_2-Übertragung in Gegenwart oder mittels β-Carotin unter Ausschluß von Singulett-Sauerstoff?**

Summary

Carotenoids and vitamin A may react as sensitizers, substrates, quenchers and scavengers in photo- and autooxidation processes. β-Carotene has been shown to act as sensitizer in type 2 photooxygenation of dienes and olefins generating singlet oxygen ($^1O_2$) in the Kautsky-Schenck mechanism *via* excited carotene-O_2 complexes. Strong quenching of $^1O_2$ by β-carotene has been found especially occuring in solvents containing benzene as applied by FOOTE and DENNY, but not in methanol or isopropanol, etc. $^1O_2$-Quenching appears to be associated with oxygenation of β-carotene and is interpreted as catalytic action *via* complexing of $^1O_2$ with β-carotene. The difference in behavior of the excited sensitizer-oxygen-complexes and of the quencher/acceptor-oxygen-complexes is explained by the different states of aggregation of the β-carotenes in various solvents. Association e.g. in alcohols appears favouring sensitization, whereas stronger solvation by benzene is favouring acceptor and associated catalytic or quenching activities. The problem of solvation of $^1O_2$ needs further consideration.

Carotinoide und Vitamin A können als Photosensibilisatoren, Substrate und Löscher photochemischer Prozesse reagieren. Durch Energieübertragung auf Chlorophyll vermögen sie dieses zur Fluoreszenz oder zur Photosynthese anzuregen[1]. β-Carotin kann als Sens die Oxydation von Benzidin zu Benzidinblau[2] oder die von uns studierten Oxygenierungsreaktionen vom Typ 2 bewirken[3]; es verstärkt die durch Chlorophyll sensibilisierten Redoxreaktionen mit Methylenblau[4]. Wie bei Xanthenfarbstoffen und Acenen wird die Photoleitfähigkeit von β-Carotin in dünner Schicht durch reversible Komplexierung mit O_2 (Photosorption) verstärkt[5]; auch in Cyclohexan erfolgt eine reversible Photoreaktion[6] von β-Carotin mit O_2. Als Sauerstoffakzeptor (A) wird β-Carotin durch Sens wie Chlorophyll[7], Toluidinblau[8] usw. photoxidiert. Die Verluste an β-Carotin und Vitamin-A-Aktivität beim Heumachen in der Sonne gehen auf solche Oxydation zurück. Bei der Photooxygenierung von β-Carotin entsteht β-Carotinepoxyd, das natürlich z.B. im Hahnenfuß vorkommt[9]. Die photoxidative Bildung von α-Ionon aus den dunkelroten β-Carotin-Kristallen erfolgt vermutlich durch Spaltung eines β-Carotinperepoxydes der Art I, das auch bei der Oxygenierung auftreten könnte.



Für die Problematik der angeregten Komplexe bei photochemischen Prozessen beansprucht die von C.S. FOOTE und R. DENNY[10] entdeckte katalytische Desaktivierung von Singulett-O_2 ($^1O_2$) durch β-Carotin besonderes Interesse. Die Oxygenierung von A mit $NaOCl/H_2O_2$ nach FOOTE[11] liefert die gleichen Produkte wie die von uns[12] gefundenen photosensibilisierten Oxygenierungen von Dienen, dienoiden Heterozyklen, Mono-olefinen usw., die zum mechanistischen Typ 2 gehören. Nach FOOTE und weiteren Autoren ist daher das finale oxidierende Zwischenprodukt beider Reaktionen der $^1O_2$.

Carotinoide vermögen eigentümliche Schutzwirkungen gegen die letalen Wirkungen photodynamischer Oxydationseffekte auszuüben. Daher wurde aufgrund des neuen Carotineffektes postuliert[10], daß dieser Schutz generell auf einer katalytischen Desaktivierung (Rk.4) des durch photodynamische Sensibilisation erzeugten $^1O_2$ beruhen solle. Diese Verallgemeinerung ist jedoch nicht zulässig, weil verschiedene Reaktionswege photosensibilisierter Reaktionen mit O_2 bekannt sind, die je nach Reaktionsumständen und Teilnehmern beschritten werden und zu verschiedenen Produkten führen können.

Wir konnten den Carotineffekt unter den mitgeteilten Bedingungen reproduzieren, nicht jedoch in verschiedenen benzolfreien Lösungsmitteln. Unser Beitrag soll zeigen, daß alle Beobachtungen widerspruchsfrei sich vereinigen lassen, wenn man die Bildung kurzlebiger Carotin-O_2-Komplexe annimmt, die sowohl bei den

* Vorläufige Mitteilung, vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in St. Gallen am 4. Oktober 1969.

[1] Zusammenfassend: E.I. RABINOWITCH, *Photosynthesis*, 3 Bände, Interscience, New York 1951, S. 812–9.

[2] P. KARRER und W. STRAUS, *Helv. Chim. Acta 21* (1938) 1624.

[3] G.O. SCHENCK, *Naturwiss. 40* (1953) 212; G.O. SCHENCK und G. SCHADE, unveröffentlicht.

[4] E. BAUR, *Helv. Chim. Acta 18* (1935) 1157; *ibid. 20* (1937) 387, 391, 398.

[5] H. MEIER, *Die Photochemie der organischen Farbstoffe*, Springer, Berlin 1963, insbesondere S. 354; B. ROSENBERG, *J. Chem. Physics 34* (1961) 812.

[6] E. BAUR, *Helv. Chim. Acta 20* (1937) 402.

[7] K. NOACK, *Naturwiss. 14* (1926) 383, insbesondere 388.

[8] W.A. MAXWELL, J.D. MACMILLAN und C.O. CHICHESTER, *Photochem. Photobiol. 5* (1966) 567.

[9] J. SCHORMÜLLER, *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, Springer, Berlin 1961, insbesondere S. 109.

[10] C.S. FOOTE und R. DENNY, *J. Amer. Chem. Soc. 90* (1968) 6233.

[11] C.S. FOOTE und S. WEXLER, *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 3879; C.S. FOOTE, *Accounts Chem. Res. 1* (1968) 104; C.S. FOOTE, *Science 162* (1968) 963.

[12] a) G.O. SCHENCK, *Naturwiss. 35* (1948) 28. b) G.O. SCHENCK, *Angew. Chem. 69* (1957) 579. c) G.O. SCHENCK und E. Koch, *Z. Elektrochem. 64* (1960) 170. d) K. GOLLNICK und G.O. SCHENCK in: J. HAMER, *1.4-Cycloaddition Reactions. The Diels-Alder Reaction in Heterocyclic Syntheses*, Academic Press, New York 1967, S. 255 bis 344. e) K. GOLLNICK in: W.A. NOYES jr., G.S. HAMMOND und J.N. PITTS jr., *Advances in Photochemistry*, Vol. 6, Interscience, New York 1968, S. 1–122. f) E. KOCH, *Tetrahedron 24* (1968) 6295.

Reaktionen des Carotins als Sens, als A oder als Q gebildet werden können.

Nach FOOTE und DENNY wird die durch Methylenblau ($4 \cdot 10^{-5}$M) sensibilisierte Photooxygenierung von A = 2-Methyl-2-penten (10^{-1}M) durch nur 10^{-4}M β-Carotin zu 95% gehemmt. Eine ähnlich starke Hemmung durch β-Carotin wird bei der sonst entsprechenden Oxygenierung mit $NaOCl/H_2O_2$ gefunden. Hierfür werden folgende Teilreaktionen formuliert:

Nach (1) entsteht als kurzlebiges reaktives Zwischenprodukt der Singulett-Sauerstoff, der nach (2) mit A die Oxygenierungsreaktion eingeht, soweit er nicht wegen seiner natürlichen Kurzlebigkeit nach (3) in normalen Sauerstoff übergeht. Die Hemmung der Oxygenierung durch β-Carotin wird als eine katalytische Desaktivierung des Singulett-O_2 gemäß (4) interpretiert; es wird jedoch auf den spekulativen Charakter dieser Arbeitshypothese (physikalische Katalyse) hingewiesen.

(1) $NaOCl + H_2O_2 \rightarrow {}^1O_2 + NaCl$
(2) ${}^1O_2 + A \rightarrow AO_2$
(3) ${}^1O_2 \rightarrow {}^3O_2$
(4) ${}^1O_2 + \text{Carotin} \rightarrow {}^3O_2 + {}^3\text{Carotin}(?)$

Bei der Nacharbeitung der durch Methylenblau sensibilisierten Photooxygenierung des 2-Methyl-2-pentens unter obigen Bedingungen mit und ohne β-Carotin verwendeten wir das Mischlösungsmittel von 4 Vol. Benzol und 1 Vol. Methanol. Anfänglich war die Geschwindigkeit in Gegenwart des β-Carotins (10^{-4}M) auf 10% (erwartet auf 5%) der Geschwindigkeit ohne Zusatz reduziert. Der automatisch registrierte Verlauf der O_2-Aufnahme der gehemmten Reaktion (Abb. 1, Kurve 4) zeigte im Verhältnis zur ungehemmten Reaktion (Abb. 1, Kurve 2) den überraschend sigmoiden Charakter. Offensichtlich wird der Hemmstoff während der etwa ersten 15% O_2-Aufnahme in die Photooxygenierung mit einbezogen, die nach oxydativer Beseitigung der Hemmung ihren normalen Verlauf wiedergewinnt.

Arbeitet man nun unter sonst gleichen Bedingungen in reinem, insbesondere also benzolfreiem Methanol (Kurvenpaar 1 und 3 der Abb. 1), so wird die Geschwindigkeit nur auf 73% (statt erwartet 5% bzw. 10%) reduziert, und es fehlt der sigmoide Charakter des zeitlichen Verlaufs der O_2-Aufnahme. Noch wesentlich geringer ist erwartungsgemäß die Anfangshemmung, wenn in gleichen molaren Konzentrationen (10^{-1}M) stärker reaktive Akzeptoren, wie α-Terpinen oder Tetramethyläthylen, photoxygeniert werden. In Methanol/Diglyme (1 : 1) mit 10^{-3}M Methylenblau betrug die durch $6 \cdot 10^{-4}$M β-Carotin reduzierte Geschwindigkeit 93% der nicht inhibierten Reaktion mit Tetramethyläthylen. Mit Rose Bengale ($7 \cdot 10^{-4}$M) in Methanol wurde die Geschwindigkeit der Photooxygenierung von α-Terpinen auf 88% reduziert durch $3{,}5 \cdot 10^{-4}$M β-Carotin.

In allen weiteren Fällen wurde aber eine erhebliche Verstärkung der Hemmwirkung des β-Carotins durch

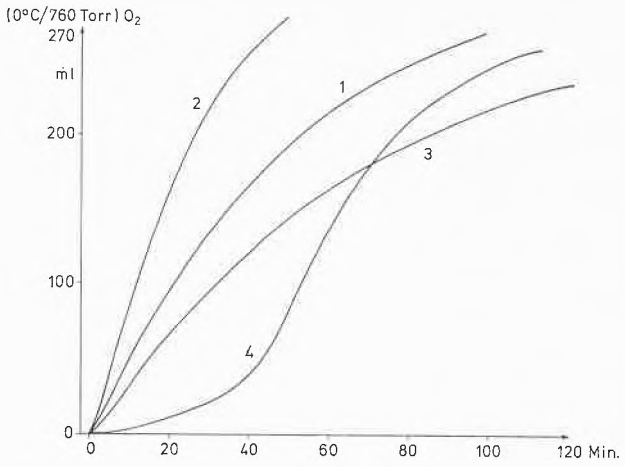


Abb. 1. Durch Methylenblau ($4 \cdot 10^{-5}$M) photosensibilisierte Oxygenierung von 2-Methyl-2-penten (10^{-1}M)

in Methanol:	Kurven 1 und 3
in Benzol/Methanol (4 : 1, Vol:Vol):	Kurven 2 und 4
in Abwesenheit von β-Carotin:	Kurven 1 und 2
in Gegenwart von 10^{-4}M β-Carotin:	Kurven 3 und 4

Die Belichtungen erfolgten bei 20°C in üblicher Weise mit einer wassergekühlten Tauchlampenanordnung in 150 ml Lösung. Die O_2-Aufnahme wurde automatisch registriert

steigende Anteile von Benzol im Lösungsmittel festgestellt. Dies gilt auch für die durch β-Carotin photosensibilisierten Reaktionen mit O_2. So wurde die Geschwindigkeit der durch $6 \cdot 10^{-4}$M β-Carotin sensibilisierten Photooxygenierung von Tetramethyläthylen in Methanol/Diglyme (1 : 1) auf 44% reduziert, wenn zu einem Gemisch von Methanol/Diglyme/Benzol (1 : 1 : 1) übergegangen wurde. Gerade das zuletzt genannte Lösungsmittelgemisch ist auch für die Hemmversuche bei der durch $NaOCl/H_2O_2$ bewirkten FOOTEschen Oxygenierung verwendet worden.

Nach unseren bisherigen Versuchen läuft die Verstärkung der Hemmwirkung des β-Carotins durch den Benzolzusatz mit einer verstärkten Akzeptor-Reaktivität des Carotins parallel. Eine Wirkung des Benzols auf die übrigen Reaktionsteilnehmer scheidet zur Erklärung der durch Benzol verstärkten Hemmwirkung des Carotins aus. Die durch β-Carotin bewirkte Hemmung kann bei verschiedenen Sensibilisatoren verschieden gefunden werden, da sich verschiedene Faktoren überlagern können.

Vor der Diskussion sind weitere Faktoren zur Photochemie und Autoxydation von Carotinoiden zu berücksichtigen. Die Fluoreszenz des Chlorophylls wurde durch β-Carotin nur gelöscht bei Anregung im «blauen» Absorptionsmaximum (MURTY, RABINOWITCH, 1964), nicht dagegen bei Anregung der Fluoreszenz mit rotem Licht (KRASNOWSKII, DROZDOWA, 1959, 1961). Der langlebige Biradikal-(Triplett-)Zustand des Chlorophylls wird durch β-Carotin in gleicher Weise wie durch Cyclooctatetraen oder Chinon gelöscht (FUJIMORI, LIVINGSTON, SCHENCK, RITTER, 1954). Eigenartigerweise wird die

Löschung der Chlorophyll-Fluoreszenz durch Chinon oder Sauerstoff durch Zusatz von wenig β-Carotin vermindert, wobei eine Komplexbildung von Carotin und Löscher wegen der Mengenverhältnisse als Ursache des Effektes ausscheidet. Ebenso vermindert β-Carotin die Fluoreszenzlöschung bei Phäophytin a durch Phenylhydrazin (KRASNOWSKII, DROZDOWA, 1966). (β-Carotin zeigt ferner einen Schutzeffekt bei der Photophäophytinbildung aus Chlorophyll in Lösung [PAKSHINA, KRASNOWSKII, 1964].) Die Löschung angeregter Zustände des Chlorophylls kann zu einer photosensibilisierten *cis-trans*-Isomerisierung von Carotinoiden *in vitro* und *in vivo* führen, die durch O_2 verhindert wird. Die *cis-trans*-Isomerisierung im Absorptionsbereich der Carotinoide wird jedoch durch O_2 in den gleichen Systemen nicht verhindert (CLAES, NAKAYAMA, 1959, 1961). (Die letztgenannte Erscheinung ist auch erwähnenswert im Hinblick auf die Photochemie, insbesondere *cis-trans*-Isomerisierung der Sehstoffe in der besonders gut O_2-versorgten Retina; offenbar wird die nervöse Erregung durch die photochemischen Prozesse durch die Gegenwart von O_2 nicht gestört, sondern möglicherweise erst durch sie möglich gemacht [SCHENCK, STIEVE, CHALAZONITIS-ARVANITAKI]).

Die Autoxydation des β-Carotins kann durch Ascorbinsäure (KARRER und STRAUS, 1938) sowie andere typische Antioxydantien unterdrückt werden; hiernach könnten Parallelen zur Autoxydation des Allo-ocimens vorliegen. Offenbar sind auch radikalische Autoxydationsreaktionen des β-Carotins möglich; Spuren von Schwermetallen katalysieren die Reaktion (v. EULER, 1929). Dementsprechend können sich Carotinoide als wirksame Radikalfänger benehmen (ALEKSEEV *et al.*, 1968).

Diskussion: In der Menge photosensibilisierter Reaktionen mit O_2 gibt es zwei Hauptgruppen:

I. *Sens* + *Substrate A* + $h\nu$ → Zwischenprodukte$_I$ (zw_I)

zw_I + O_2 und Folgereaktionen → Produkte unter (eventueller) Regeneration von Sens

II. *Sens* + O_2 + $h\nu$ → zw_{II}

zw_{II} + Substrate A und Folgereaktionen → Produkte unter (eventueller) Regeneration von Sens

Je nach Lage komplexolytischer Gleichgewichte können die Sens auch in Eigen-, Substrat- oder O_2-Komplexen (auch Begegnungskomplexen) absorbieren. Die von den Reaktionsumständen abhängende Solvatisierung der verschiedenen Reaktionsteilnehmer kann dabei starke Einflüsse ausüben.

Zwei mechanistische Haupttypen lassen sich nach der Natur ihrer zw unterscheiden:

Typ 1: Mechanismen unter Beteiligung *monoradikalischer* zw.

Typ 2: Mechanismen *ohne* monoradikalische zw; meist über *biradikalische* zw bzw. *elektronisch angeregte Systeme* verlaufend.

Unter den Hauptgruppen I und II sind mechanistisch noch die Typen 1 und 2 jeweils zu unterscheiden. Bisher haben sich in der Hauptgruppe I vor allem die monoradikalischen Reaktionsmechanismen (Typ 1) gefunden, während Hauptgruppe II überwiegend Mechanismen vom Typ 2 enthält.

Dadurch, daß die Sens zugleich A-Eigenschaften aufweisen können, sind folglich unsensibilisierte photochemische Reaktionen mit O_2 möglich, für deren Gruppierung und mechanistische Zuordnung das obige Schema in sinngemäßer Anwendung ebenfalls gilt. Zum Typ 1 gehört hier vor allem die klassische R-H-Kettenautoxydation, die zu Hydroperoxyden führt; zu Typ 2 die Mischpolymerisationen mit O_2 von z.B. Ketenen, einfachen Dienen, as-Diphenyläthylen usw. Es wird so auch verständlich, daß nach einem von MOUREU und DUFRAISSE stammenden heuristischen Prinzip autoxydable Substanzen pro- und anti-oxygene Wirkungen haben. Im gleichen Sinne sind zahlreiche photoxydable Substanzen auch als Sensibilisatoren, aber auch als Löscher und Inhibitoren photochemischer Reaktionen erwiesen; dies gilt auch für β-Carotin.

Im Ablauf photochemischer Reaktionen mit O_2 konkurrieren je nach Umständen verschiedene Reaktionswege. Dies läßt sich bei photodynamischen Prozessen weniger beeinflussen als *in vitro*. Sens- und A-Eigenschaften ändern sich oft mit Milieu- und Assoziationsverhältnissen, die sowohl in Grundzuständen wie in elektronischen Anregungszuständen sowie bei Radikalen und Radikalionen eine wichtige Rolle spielen. Hier wird auf die Neigung des β-Carotins zur Bildung von Eigen- und Fremdkomplexen und deren Solvensabhängigkeit verwiesen.

Bis 1948 waren fast nur Beispiele der Gruppe I gesichert, insbesondere solche vom monoradikalischen Typ 1. Wenige Fälle der Gruppe II, speziell Typ 2, sind von STRAUB, NOACK, KAUTSKY und GAFFRON angegeben worden; hierunter die photosensibilisierte Oxydation von Leukofarbstoffen an trockenen Adsorbaten durch gasförmig diffundierenden $^1O_2$, erzeugt an belichteten Sens-Adsorbaten (Kautsky-Effekt).

Seit 1948 haben SCHENCK[12] und Mitarbeiter über viele weitere photosensibilisierte Reaktionen mit O_2 der Hauptgruppe II, Typ 2 berichtet, insbesondere die Oxygenierung von Dienen und dienoiden Heterozyklen, von Mono-olefinen, substituierten Hydrazonen, Thioverbindungen, Sulfiden, Sulfoxiden usw. In Verbindung mit der mechanistischen Interpretation dieser Energietransfererscheinungen hat der Seniorautor 1948 die Bildung des $^1O_2$ über einen kurzlebigen angeregten Sens-O_2-Komplex nach (5), (6) zur Erklärung des

Kautsky-Effekts vorgeschlagen[12a]. Die Oxygenierung wurde nach Analogien als Gruppentransfer (8) formuliert, auch wegen der Mischpolymerisation Typ 2 mit O_2, deren erste Stufe z.B. die Cycloaddition ist.

(5) $\text{Sens} + O_2 + h\nu \rightarrow (\text{Sens} \cdot O_2)^*$
(6) $(\text{Sens} \cdot O_2)^* \rightarrow {}^1O_2 + \text{Sens}$
(7) $(\text{Sens} \cdot O_2)^* \rightarrow \text{Sens} + O_2$
(8) $(\text{Sens} \cdot O_2)^* + A \rightarrow AO_2 + \text{Sens}$

Das seit 1951 kinetisch gesicherte finale oxidierende Zwischenprodukt zw_{fox} wurde zunächst als $(\text{Sens} \cdot O_2)^*$ aufgefaßt, doch war ein über verschiedene Sens nach (9) entstehendes *identisches* kurzlebiges zw_{fox}, «$(X \cdot O_2)^*$», nicht auszuschließen. Die weiteren chemischen und kinetischen Untersuchungen des zw_{fox} mit zahlreichen A in mehreren Lösungsmitteln im Temperaturbereich bis $-150\,°C$[12c,f] ergaben bei verschiedenen Sens sehr ähnliche Eigenschaften, was die Möglichkeit eines $(X \cdot O_2)^*$ nahelegt, sein Vorliegen jedoch nicht beweisen kann. Seit den Footeschen Arbeiten[11] ist nun gesichert, daß Oxygenierungen ohne Sens möglich sind. Die prinzipielle Möglichkeit eines $(X \cdot O_2)^*$ in der photosensibilisierten Oxygenierung ist damit gesichert; $(X \cdot O_2)^*$ könnte auch im Gleichgewicht mit $^1O_2$ vorliegen oder selbst $^1O_2$ sein.

(9) $(\text{Sens} \cdot O_2)^* + X \rightarrow (X \cdot O_2)^* + \text{Sens}$
(10) $(X \cdot O_2)^* \rightarrow X + O_2$
(11) $(X \cdot O_2)^* \rightarrow X + {}^1O_2$
(12a) $(X \cdot O_2)^* + A \rightarrow (A \cdot O_2)^* + X$
(12b) $(A \cdot O_2)^* \rightarrow A + O_2$
(12c) $(X \cdot O_2)^* + A \rightarrow AO_2 + X$

Die Reaktion von $(X \cdot O_2)^* + A$ kann einstufig zu $AO_2 + X$ führen oder mehrstufig über kurzlebige Zwischenstoffe wie $(X \cdot O_2 \cdot A)^*$ und $(A \cdot O_2)^*$ ablaufen, wodurch eine katalytische Desaktivierung von $(X \cdot O_2)^*$ über (12a), (12b) zustande käme. Die Bildung von $(A \cdot O_2)^*$ aus $(X \cdot O_2)^*$ hängt vom Verhältnis der Energieniveaus beider Komplexe ab.

Angeregte Molekeln können angeregte Komplexe mit unangeregten Molekeln bilden: in Lösung zeigen sie meist eine stärkere Wechselwirkung mit den Elektronenwolken ihrer Umgebung als im Grundzustand. Der aus der Gas-Spektroskopie bekannte $^1O_2$ ($^1\Delta_g$ 22,1 kcal, 12680 Å) kann mit O_2 ($^3\Sigma_u$) ein energieärmeres Dimeres (O_4^* 17,7 kcal, 15800 Å) bilden. Die Komplexierungsenergie von etwa 4,4 kcal (in der Gasphase) entspricht etwa der Hydratationsenergie des $CaCl_2$ von etwa 3,8 kcal/Mol H_2O bei der Bildung des Hexahydrates. Man dürfte wohl nicht fehlgehen, wenn man für $^1O_2$ in Lösung mindestens eine Solvatisierungsenergie gleicher Größenordnung veranschlagt (4,4 kcal) und wenn man, falls kein anderer Solvatisierungspartner gefunden wird, den bei den Tieftemperaturversuchen[12c,f] in reichlicher Konzentration (über 10^{-2}M) vorhandenen Sauerstoff als Komplexpartner annimmt.

Wir nehmen an, daß Carotin als Sensibilisator, Akzeptor und Desaktivierungskatalysator kurzlebige O_2-Komplexe bilden kann, deren Eigenschaften vom Assoziationszustand des Carotins abhängen. Wir vermuten, daß Benzol durch gute Solvatisierung die Selbstkomplexierung des β-Carotins und damit die durch Assoziation begünstigte Sensibilisation vermindert, zugleich aber Akzeptorreaktivität und Desaktivierungskatalyse über gleiche oder gleichartige kurzlebige Carotin-O_2-Komplexe verstärkt.

Der hohe molare Wirkungsquerschnitt des β-Carotins ($C_{40}H_{56}$) liegt in der für ein Molekül mit 11 durch nicht aromatische Konjugation und Methylverzweigungen besonders reaktiven Doppelbindungen zu erwartenden Größenordnung. 10^{-4}M β-Carotin entsprächen hiernach $1{,}1 \cdot 10^{-3}$M eines Mono-olefins gleicher Doppelbindungsreaktivität.

Weitere Untersuchungen insbesondere über den Lösungsmitteleinfluß erscheinen nötig. Vor allem wäre Klarheit über die Natur des solvatisierten $^1O_2$ wünschenswert.

G. O. Schenck und G. Schade

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Abteilung Strahlenchemie,
Stiftstraße 34–36, 433 Mülheim an der Ruhr

Di- und Polyaminozucker, XIII: Synthese der 2,3,4,6-Tetra-amino-2,3,4,6-tetradesoxy-D-galaktose***

Summary

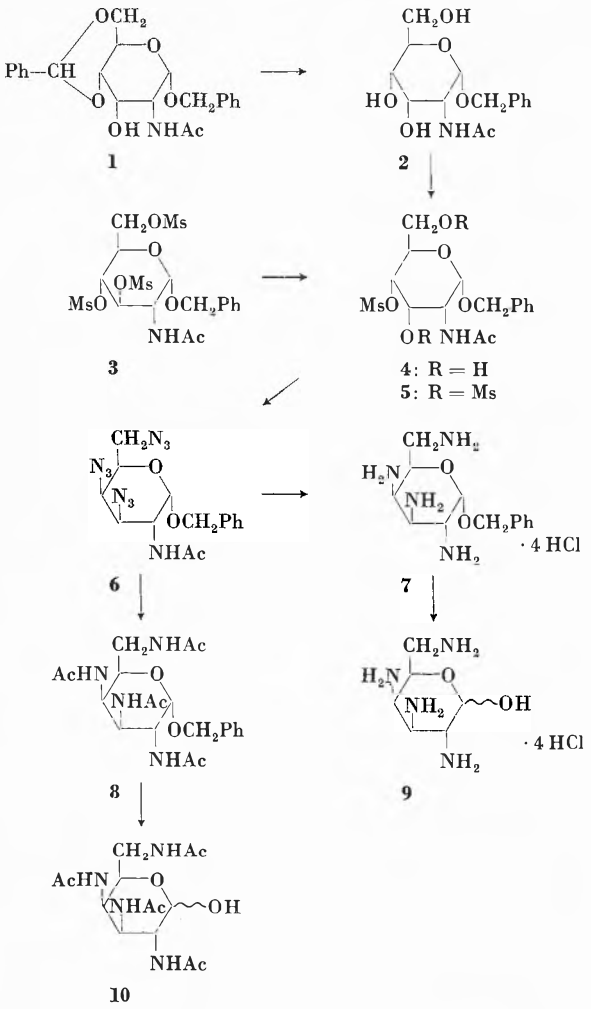
The synthesis of 2.3.4.6-tetra-amino-2.3.4.6-tetradeoxy-D-galactose tetrahydrochloride the first free hexose containing more than two amino groups is being described.

Die Darstellung von freien Hexosen mit mehr als zwei Aminogruppen war bisher nicht gelungen[1]. Ein Grund dafür ist die Unbeständigkeit dieser Zucker bei der Glykosidhydrolyse als letzter Stufe der Synthese. Wir

* XII. Mitteilung: W. Meyer zu Reckendorf, *Chem. Ber.*, im Druck.

** Eingegangen am 26. November 1969.

[1] Siehe z.B. Y. Ali und A. C. Richardson, *J. Chem. Soc. C 1968*, 1764. F. W. Lichtenthaler, P. Voss und N. Majer, *Angew. Chem. 81* (1969) 221.



verwandten deshalb Benzylglykoside, die sich durch Hydrierung spalten lassen.

Das Trimesylderivat **5** (sirupös, $[\alpha]_D$: +93,0° [$c = 1$; $CHCl_3$]) erhielten wir aus dem Benzyl-2-acetamino-4,6-O-benzyliden-2-desoxy-α-D-allopyranosid (**1**)[2] durch Entbenzylidierung (wässr. Essigsäure, 90°) und anschließende Mesylierung sowie aus dem Benzyl-2-acetamino-2-desoxy-3,4,6-tri-O-methansulfonyl-α-D-glucopyranosid (**3**) [Schmp. 168–170°; $[\alpha]_D$: +94,5° ($c = 1$; $CHCl_3$)] durch Solvolyse mit Natriumacetat in Äthylenglykolmonomethyläther (6 Std. Sieden)[3] zu **4** [Ausb. 71%; Schmp. 172–173°; $[\alpha]_D$: +148,0° ($c = 1$; $CHCl_3$)] und anschließende Mesylierung in Pyridin. Der Weg über **3** ist dem ersteren bei weitem vorzuziehen.

Aus **5** entsteht mit NaN_3 in DMSO (6 Std. 100°) das Triazid **6** [Ausb. 31%, bez. auf **4**; Schmp. 172–174°; $[\alpha]_D$: +54,0° ($c = 1$; $CHCl_3$)] Es ergibt durch Hydrierung mit Palladium/Kohle in Methanol, Verseifung mit Natronlauge (24 Std. Sieden), Extraktion mit Chloroform und Neutralisation mit HCl das Glykosid **7** [Ausb. 61%; Schmp. 181–183°; $[\alpha]_D$: +99,0° ($c = 1$; Wasser)]. Durch Hydrierung von **7** mit Palladium/Kohle in Wasser entsteht der freie Zucker **9** [Ausb. 68%; Zers. ab 270°; $[\alpha]_D$: +6,0° → ± 0° ($c = 0{,}5$; Wasser)].

Das Tetra-N-acetyl-Derivat **10** [Ausb. 83%, bez. auf **6**; Schmp. 205–207°; $[\alpha]_D$: +48,0° → +31,5° ($c = 1$; Wasser)] erhält man aus **6** durch Hydrierung in Methanol und Acetylierung zu **8** [Ausb. 65%; Schmp. 276 bis 277°; $[\alpha]_D$: +183,5° ($c = 1$; DMSO); NMR (δ, ppm, DMSO-d_6): 3H, 1,64; 6H, 1,73; 3H, 1,83] und anschließende Hydrierung mit Palladium/Kohle in Wasser.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit.

WOLFGANG MEYER ZU RECKENDORF

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität 44 Münster (BRD)

[2] W. MEYER ZU RECKENDORF, *Chem. Ber. 102* (1969) 4207.
[3] B. R. BAKER und R. E. SCHAUB, *J. Org. Chem. 19* (1954) 646.

Etudes sur les composés organométalliques, VI: Action d'organomagnésiens sur le tétrabutoxytitane***

Summary

It is possible to avoid the reduction of Ti IV in Ti III by the use of R_2Mg or $R_2Mg \cdot 2$ Pyridin instead of RMgX in the reaction with an alcoxytitane to prepare TiR_4 (R = alkyl or aryl).

La réaction d'un organomagnésien avec le tétrachlorure de titane peut conduire à la formation d'un organotitanique (IV). Cette méthode de synthèse est toutefois d'un emploi peu commode du fait qu'il y a réduction du titane (IV) en titane (III) ou en titane (II) avec couplage des restes organiques[1].

Dans un précédent travail[2], nous avons montré que la présence initiale d'un ligand, lors de la synthèse, permettait d'abaisser considérablement le taux de

* Partie V: GEORGE JON DUBSKY et ANDRÉ JACOT-GUILLARMOD, *Helv. Chim. Acta 52* (1969) 1735.
** Les résultats de cette communication furent présentés dans une conférence, donnée à la Société chimique de Genève, le 21 novembre 1969.

[1] KAMEL S. BOUSTANY, KLAUS BERNAUER et ANDRÉ JACOT-GUILLARMOD, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 1080.
[2] KAMEL S. BOUSTANY, KLAUS BERNAUER et ANDRÉ JACOT-GUILLARMOD, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 1305.

décomposition; à cet effet, nous avions mis en jeu, à la place de tétrachlorure de titane, des complexes du type $TiCl_4 \cdot 2L$ (L = pyridine, pipéridine, quinoléine). Relevons que dans ces expériences, il n'y avait toutefois pas suffisamment de ligand pour satisfaire complètement les besoins électrophiles de l'halogénure de magnésium[3] formé. A ce propos, il faut remarquer qu'un défaut important, commun à la plupart des tentatives de préparer des organotitaniques est l'emploi comme réactifs de composés contenant de l'halogène; il est, en effet, possible que des substances halogénées (réactifs, intermédiaires ou produits finals) contribuent de manière significative à l'instabilité des organotitaniques du fait que certaines peuvent agir comme des acides forts de Lewis.

Nous avons fait réagir le tétrabutoxytitane avec, d'une part, divers diorganomagnésiens complexés avec l'éther ou la pyridine ou, d'autre part, avec les réactifs de Grignard correspondants. Afin d'examiner les effets du groupe organique R, nous avons choisi les réactifs magnésiens *n*-butyle ou phényle.

Le tétrabutoxytitane: 10 mmoles, a été ajouté sous agitation en deux minutes à 40 méqu. d'organomagnésien dans 50 ml d'éther à 20° (les essais 3 et 7 ont été effectués dans de l'éther de pétrole). Après une heure de réaction, nous avons introduit un courant de gaz carbonique dans la solution à −10° pendant une heure de façon à détruire l'organomagnésien n'ayant pas réagi[4] (dans les essais 6 et 7, la réaction a été conduite pendant 24 heures avant l'introduction du gaz carbonique). Après hydrolyse des mélanges réactionnels avec de l'acide sulfurique 5% (vv), nous avons procédé à l'analyse des phases aqueuses et éthérées (voir tableau).

Tableau 1. Addition de 10 mmoles de $Ti(OBu)_4$ à 40 méqu. de magnésien à 20°. Résultats des analyses (ions-mg ou mmoles)

Essai	Organomagnésien	Ti^{3+}	RH	RR	RCO_2H
1	$n\text{-}Bu_2Mg \cdot MgI_2$	7,8	6,4	(X)	4,0
2	$n\text{-}Bu_2Mg$	4,3	20,0	(X)	4,8
3	$n\text{-}Bu_2Mg \cdot 2\,Py$	0,7	32,0	1,4	4,0
4	$n\text{-}Bu_2Mg + MgI_2 \cdot 4\,Py$	1,0	30,4	2,4	4,0
5	$Ph_2Mg \cdot MgBr_2$	6,0	16,0	11,0	4,0
6	Ph_2Mg	0,0	38,0	0,0	1,6
7	$Ph_2Mg \cdot 2\,Py$	0,0	33,2	0,0	5,6
8	$Ph_2Mg + MgBr_2 \cdot 4\,Py$	0,6	31,2	1,0	8,0

(X) = mélange non défini des isomères C_8H_{18}.

[3] Les complexes suivants peuvent être formés: $MgCl_2 \cdot 2$ Pyridine, $MgBr_2 \cdot 4$ Pyridine, $MgI_2 \cdot 4$ Pyridine.

[4] La liaison carbone-titane n'est pas touchée par cette opération D. F. Herman et W. K. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 3877.

Les résultats que nous avons obtenus montrent clairement les effets de l'absence ou de la complexation de l'halogénure de magnésium lors de synthèse de composés tétraorganotitaniques; le taux de réduction du titane IV est fortement abaissé; il est nul dans le cas de l'emploi du diphénylmagnésium ou de son complexe pyridinique. En revanche, la décomposition est importante lors de la mise en jeu du réactif de Grignard[5].

Bien que le tétrabutyltitane paraisse instable par comparaison avec le tétraphényltitane, peut-être en raison de la nature électropositive du groupe butyle, les essais 3 et 4 montrent que le tétrabutyltitane peut acquérir une certaine stabilité en présence d'un ligand comme la pyridine. Cette dernière n'est pas nécessaire pour le tétraphényltitane lequel est stable à 20° en l'absence d'un acide de Lewis halogéné. Notons que Latjaeva et coll.[6] ont révélé que le tétraphényltitane, préparé à partir de tétrachlorure de titane et de phényllithium est thermiquement instable dans l'éther, même à −10°.

Partie expérimentale

La préparation des diorganomagnésiens et des complexes pyridiniques a été réalisée selon la technique précédemment décrite[7]. Les réactifs de Grignard ont été préparés selon la méthode usuelle.

Les analyses ont été effectuées sur des quantités aliquotes, à partir de la couche aqueuse après hydrolyse pour Ti^{3+}, à partir de la couche éthérée pour les hydrocarbures RH ou RR et pour les acides.

Le titane trivalent a été déterminé par titration oxydimétrique selon la méthode déjà décrite[1]. Les hydrocarbures RH et RR ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse par la technique de l'étalon interne (colonne silicone caoutchouc SE 52 5% sur celite).

Les acides organiques ont été déterminés par acidimétrie.

Remerciements

Les auteurs remercient le Fonds national suisse de la recherche scientifique de l'aide financière accordée pour la réalisation de ce travail.

George Jon Dubsky, Kamel S. Boustany et André Jacot-Guillarmod

Institut de chimie, Université de Neuchâtel

[5] En opérant dans ce cas à −20°, il est possible de préparer des organotitaniques, tels que le tétraphényltitane, le tétrabenzyltitane, le tétracyclohexyltitane (Raphael Tabacchi et André Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta*, à paraître).

[6] Latjaeva et coll., *J. Organometal. Chem. 2* (1964) 388.

[7] George Jon Dubsky et André Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta 52* (1969) 1735.

Versammlungsberichte

Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

81. Jahresversammlung vom 19./20. September 1969 in La Chaux-de-Fonds

Hauptvorträge

J. C. DE MAN, G. FREY und P. ANKER (Afico AG, Kontroll-Labor, La Tour-de-Peilz), *Die Kontrolle der Lebensmittel aus der Sicht der Lebensmittelindustrie*

Die an ein Lebensmittel gestellten Anforderungen sind:

1. nicht gesundheitsschädigend	offizielle Kontrolle
2. richtige Zusammensetzung	offizielle Kontrolle
3. richtige Menge	industrielle Kontrolle
4. richtige Verpackung	industrielle Kontrolle
5. organoleptisch richtig	industrielle Kontrolle
6. gut haltbar	industrielle Kontrolle

Anhand dieser Anforderungen werden die Unterschiede zwischen offizieller und industrieller Kontrolle besprochen. Zusätzliche Kontrollen in der Industrie sind notwendig, um die Produktion zu lenken. Dafür sind vor allem schnelle Methoden erforderlich.

Anhand eines Beispiels (Fettbestimmung in Milchprodukten) werden die verschiedenen Bedürfnisse von offizieller Kontrolle und Industrie klargestellt (RÖSE-GOTTLIEB gegen MOJONNIER, GERBER, Lichtabsorptionsmessung). Einige aktuelle Probleme der Rohstoffversorgung werden besprochen: Bestimmung von Pestiziden, Kontrolle der Fettzusammensetzung.

Für die Zukunft ist eine immer stärkere internationale Zusammenarbeit und auf nationaler Ebene eine intensive Zusammenarbeit von Industrie und Behörde beim Aufstellen von Standards und Kontrollmethoden wünschenswert. Zur Kontrolle der Methoden sollen vergleichende Untersuchungen auf statistischer Basis ausgeführt werden. Die erhaltenen Resultate sollten publiziert werden.

Sehr wünschenswert wäre eine bessere Ausbildung der Bevölkerung in Fragen der Lebensmittelhygiene und Nahrungslehre. *Autoreferat*

E. MATTHEY (SFHP, Berne), *Le contrôle des denrées alimentaires, du point de vue des instances officielles*

Les objectifs du contrôle des denrées alimentaires sont:

1) la protection de la santé du consommateur,
2) la répression de la fraude et de la tromperie.

La loi fédérale de 1905 organise dans ce but le contrôle à l'intérieur et à la frontière du pays.

La notion de «mise dans le commerce» délimite l'assujettissement à la loi.

Le contrôle s'exerce sur les produits finis prêts à la consommation, ou destinés à faire partie intégrante d'une denrée.

Le contrôle exécuté en vue de la protection de la santé du consommateur revêt le caractère de recherche de corps étrangers, d'impuretés, de substances indésirables ou simplement intempestives.

Le contrôle effectué en prévention de la fraude ou de la tromperie est une surveillance visant au respect de la loyauté dans la composition et la présentation des produits.

Le contrôle officiel doit définir des critères d'appréciation, qui conduisent à des normes, chiffrées ou non.

La norme chiffrée assure des minima ou des maxima à respecter. Elle garantit une certaine qualité commerciale, hygiènique. Elle peut garantir l'authenticité dans l'appréciation de produits naturels.

La norme non chiffrée est l'expression d'une autorisation ou d'une interdiction.

Ainsi, d'une manière générale l'adjonction de substances étrangères aux denrées alimentaires est interdite, sauf dérogations expressément prévues pour certaines denrées.

Dites dérogations donnent lieu à des *listes positives d'additifs*. L'acceptation et l'emploi de nouveaux additifs sont donc soumis à examen de la part de l'autorité, dont la ligne de conduite a été restrictive jusqu'à maintenant. La *nécessité* technologique d'une addition doit être démontrée ainsi que l'innocuité de l'additif aux concentrations d'emploi.

Les *résidus* inhérents à la technologie moderne de production, ainsi que les *contaminants* résultant d'actions secondaires ou du milieu ambiant doivent être considérés dans le contexte de leur toxicité éventuelle aux concentrations usuelles dans les aliments, et dans celui de la sensibilité des techniques analytiques. La tolérance nulle n'est réalisable que dans certains cas. A cette notion, il faut substituer celles, plus réaliste, des tolérances légales commerciales, et des limites pratiques de travail.

Cette prise de position implique un développement et une adaptation du contrôle des denrées dans ces domaines. Elle a pour corollaire aussi une vigilance accrue des autorités dans l'admissibilité des produits de traitements, et dans la recherche des causes de contamination.

Le problème de la *déclaration des ingrédients* sur les emballages est la conséquence du désir légitime du consommateur d'être renseigné sur la composition des produits élaborés. La déclaration implique la mise sur pied d'une systématique à définir. La déclaration des ingrédients n'élude pas l'obligation de mentionner la désignation spécifique.

Le contrôle doit être développé par la mise à disposition des laboratoires cantonaux de moyens plus importants. Certaines tâches spéciales devront être confiées à des laboratoires cantonaux désignés. L'approche de ces tâches devrait rester cependant en grande partie du ressort des laboratoires cantonaux, de même que le contrôle courant.

La Confédération doit garder et développer son rôle de coordination, d'information et de recherche, qui lui est confié par la loi de 1905. *Autoréféré*

Kürzere Vorträge

B. STRAHLMANN (Institut für Lebensmittelchemie der Universität Bern), *Die Entwicklung des Lebensmittelrechts in der Schweiz*

Vor sechzig Jahren, am 1. Juli 1909, traten das eidgenössische Lebensmittelgesetz und die eidgenössische Lebensmittelverordnung in Kraft. Vorher lag es im Ermessen der Kantone, Vorschriften über den Verkehr mit Lebensmitteln zu erlassen. Der Schutz vor gesundheitlichen Schäden, aber auch vor gefälschten Lebensmitteln war schon sehr früh Teil der Strafgesetzgebung in einigen Städten (u.a. Zürcher Richtebrief von 1304). Für die wichtigsten Lebensmittel Getreide, Brot, Fleisch und Wein wurden Gewerbeordnungen im Sinne des polizeilichen Konsumentenschutzes erlassen, die bis zur Verkündung der Gewerbefreiheit 1798 Gültigkeit hatten. Die völlige Gewerbefreiheit wurde bald eingeengt. Unter einer gewissen Polizeiaufsicht blieben jene Gewerbe, die auf die Sicherheit des Lebens, der Gesundheit und des Eigentums der Bürger Einfluß hatten. Der Bundesvertrag von 1815 garantierte nur den freien Verkehr der Lebensmittel zwischen den Kantonen. Vorwiegend sanitäre Gesichtspunkte führten in verschiedenen Kantonen, 1874 in St. Gallen, 1875 in Neuenburg, 1876 in

Zürich und Luzern und später noch in weiteren Kantonen, zum Erlaß von speziellen Lebensmittelgesetzen, die von den internationalen Bestrebungen zur Vereinheitlichung des Lebensmittelrechts beeinflußt wurden. 1891 wurden die ersten Entwürfe zu einem eidgenössischen Lebensmittelpolizeigesetz ausgearbeitet, denen neben kantonalen Gesetzen im wesentlichen das deutsche Nahrungsmittelgesetz als Vorbild diente und die von verschiedenen Gremien diskutiert wurden. Nachdem 1897 die verfassungsmäßige Grundlage zu einem eidgenössischen Lebensmittelgesetz gegeben worden war, wurde die in diesem Gesetz vorgesehene Lebensmittelverordnung 1898 im ersten gedruckten Entwurf vorgelegt. Bei der weiteren Entwicklung des schweizerischen Lebensmittelrechts gaben die internationalen Bestrebungen ebenfalls entscheidende Impulse.

Autoreferat

H. Rentschler und H. Tanner (Eidgenössische Forschungsanstalt, Wädenswil), *Betrachtungen zur Verwendung der Begriffe «naturrein» und «natürlich»*

Die Verwendung der Begriffe «naturrein» und «natürlich» für die Beurteilung von Lebensmitteln wird besprochen. Nach Darlegung der Verhältnisse in einigen europäischen Ländern empfehlen die Verfasser, im Falle von *technisch verarbeiteten Lebensmitteln in der Schweiz diese Begriffe grundsätzlich nicht mehr zu verwenden.* Lebensmittel sind im Zuge ihrer Verarbeitung stets gewissen, wenn auch geringfügigen Veränderungen (Oxydationen u.a.) unterworfen, so daß deren Zusammensetzung jener der Naturprodukte nicht mehr voll entspricht.

Autoreferat

T. Stijve (Afico S.A., Laboratoire de contrôle, La Tour-de-Peilz), *Contribution à l'analyse des résidus formés pendant la fumigation par l'oxyde d'éthylène*

La fumigation des produits alimentaires par l'oxyde d'éthylène, moyen simple de stérilisation à froid, laisse des résidus, dont le plus toxique est l'éthylène chlorohydrine. Si quelques pays ont fixé des tolérances dans quelques produits seulement, d'autres n'autorisent pas cette fumigation. Pour l'industrie alimentaire, acheteur de matières premières, il est indispensable d'avoir une méthode analytique simple permettant de distinguer les produits fumigués de ceux qui ne le sont pas. Une telle méthode a été expérimentée pour le dosage de l'éthylène chlorohydrine et de l'oxyde d'éthylène. Elle comprend une séparation des résidus de la fumigation par distillation à la vapeur d'eau, à l'échelle semi-micro, suivie d'une identification et d'un dosage par chromatographie en phase gazeuse. La présence de résidus d'éthylène chlorohydrine et d'oxyde d'éthylène adsorbé est confirmée par la formation d'un dérivé, l'éthanolamine, qu'on peut identifier et estimer semi-quantitativement par chromatographie sur couche mince de silica gel et avec la ninhydrine comme révélateur. La concordance des résultats, obtenus par les deux méthodes chromatographiques, est satisfaisante. Sur couche mince, la limite de détection est actuellement de 10 ppm d'éthylène chlorohydrine. Nos essais jusqu'à ce jour ont montré qu'aucune substance, réagissant positivement avec la ninhydrine dans le distillat, ne pouvait provoquer d'interférence. Il est donc possible, sans chromatographie en phase gazeuse, de détecter dans la plupart des cas les résidus de cette fumigation. *Autoréféré*

A. Artho und R. Koch (F. J. Burrus & Cie, Forschungsabteilung, 2926 Boncourt), *Über den Gehalt des Zigarettenrauches an Acrolein und Cyanwasserstoff*

Der Rauch verschiedener Zigarettentypen wurde auf seinen Gehalt an Acrolein und an Cyanwasserstoff untersucht. Das in der Gasphase vorliegende Acrolein wurde auf gaschromatographischem Wege bestimmt; der Cyanwasserstoff hingegen wurde sowohl in der Gas- und Partikelphase des Rauches wie auch im Tabakstummel kolorimetrisch gemessen. Bei beiden Stoffen wurde festgestellt, daß die im Rauch vorliegenden Mengen stark vom Tabaktyp abhängen und daß sie durch geeignete Filter wesentlich vermindert werden können.

Autoreferat

B. Zimmerli und A. Miserez (Eidgenössisches Gesundheitsamt, Bern), *Über die Verteilung der Rückstände von chlorierten Pestiziden*

Zum Nachweis von chlorierten Pestiziden in Milch und Käse wurde die von der AOAC beschriebene und empfohlene Methodik angewendet. Am Beispiel einer Dieldrin-haltigen Frischmilchprobe (127 ppb/Fett) wurde die Reproduzierbarkeit überprüft. Für den Nachweis der Pestizide wurde ein Gas-Chromatograph mit zwei Kolonnen (QF-1 und DC 11) und zwei EC-Detektoren sowie die Dünnschicht-Chromatographie benützt. Zur quantitativen Bestimmung gelangte die einfache und schnelle Peak-Höhenmethode zur Anwendung; dosiert wurden stets 3 μl. Unter optimaler Konstanz der GC-Bedingungen ergaben sich aus einer durchgeführten hierarchischen Streuungszerlegung die folgenden relativen Standardabweichungen: zwischen verschiedenen Extraktionen 1,3% ($\Phi = 4$), innerhalb der Extraktionen 3,4% ($\Phi = 45$) (Φ = Anzahl Freiheitsgrade). Werte in der gleichen Größenordnung erhielten wir auch für die Pestizide α-BHC (56 ppb/Fett) und γ-BHC (90 ppb/Fett).

Zur Abklärung der Frage, ob der Pestizidgehalt eines Emmentalerkäselaibs vom Probenahmeort abhängt, wurden vier verschiedene Muster, die nach optischen Gesichtspunkten ausgewählt wurden, untersucht. Der in Frage stehende Käse enthielt die folgenden chlorierten Pestizide: α-BHC (76 ppb/Fett), γ-BHC (18 ppb/Fett), p,p'-DDE (30 ppb/Fett) und Dieldrin (79 ppb/Fett). Einzig für Muster mit sogenannten Glässtellen konnten statistisch gesichert tiefere Werte an α-BHC und Dieldrin nachgewiesen werden. Der Gehalt an α-BHC lag etwa 5%, derjenige an Dieldrin etwa 10% tiefer als im übrigen Käse. Vor der Verallgemeinerung, daß der Gehalt an den erwähnten Pestiziden an Orten mit Glässtellen tiefer liegt als im übrigen Käse, müssen noch weitere Emmentalerkäse untersucht werden.

Autoreferat

R. Daniel, J.P. Marion, R. Viani et D. Reymond (Laboratoire de Recherche des Produits Nestlé, Vevey), *Dosage des pyrazines dans les aliments*

Les pyrazines sont générées au cours de réactions entre acides aminés aliphatiques et sucres réducteurs.

De nombreuses pyrazines alcoylées ont été identifiées dans les arômes d'aliments rôtis, en particulier dans les arachides, les fèves de cacao et le café. L'entraînement à la vapeur fournit un distillat dans lequel on retrouve la majeure partie de ces composés. La spectrographie UV et la polarographie permettent leur dosage. Des résultats seront présentés sur la détermination de pyrazines alcoylées dans des réactions modèles et dans des arômes naturels. *Autoréféré*

R. Biedermann, A.L. Prabucki und A. Schürch (Institut für Tierernährung, ETH, Zürich), *Die Herkunft der Polyensäuren im Hühnerei*

Der Anteil der Fettsäuren mit zwei und mehr Doppelbindungen im Fettsäuremuster des Eierfettes ist größeren, fütterungsbedingten Schwankungen unterworfen. In unseren Untersuchungen fanden wir Anteile von 8 bis 33% Polyensäuren im Eierfett, entsprechend 0,5 bis 1,9 g je Ei. Die Zusammensetzung der Fraktion der Polyensäuren war dabei unterschiedlich. Bei fettarmer Fütterung bzw. bei Verarbeichung von Futterfetten mit hohen Anteilen an gesättigten Fettsäuren und an Ölsäure kam es zu einer Anreicherung von Polyensäuren vom Ölsäure-

typ (ω-9) im Ei. Wurden mit dem Futter steigende Mengen Linolsäure verabreicht, so nahm im Eierfett der Anteil der Polyensäuren vom Linolsäuretyp (ω-6) zu. Bei der Zufuhr von Linolensäure kam es zur Anreicherung von Polyensäuren dieses Types (ω-3). Die Polyensäuren werden im Tierkörper durch Kettenverlängerungen sowie Olefinierungen aus *de novo* synthetisierten Fettsäuren (ω-9) oder aus den absorbierten Futterfettsäuren (ω-6 und ω-3) aufgebaut. *Autoreferat*

R. Berner (EIR, Würenlingen), *Radioaktive Spaltprodukte und ihre Bedeutung in der Ernährung*

Die Untersuchungen der letzten Jahre ergaben, daß der Kontamination der Lebensmittel durch Spaltprodukte ein zu großes Gewicht beigemessen worden ist. Die Hauptgefährdung aus einer großräumigen Verstrahlung ergibt sich aus der externen Bestrahlung. Diese kann immerhin zu Erschwerungen in der Ernte von Lebensmitteln (Gemüse) und Futter führen und indirekt die Ernährung betreffen.

In den ersten Wochen nach dem Ausfall radioaktiver Stoffe wird als gefährliches Radionuklid für die Ernährung nur Jod-131 zu beachten sein. Es gelangt mit dem Futter in die Milch. Betroffen sind dann vor allem die Kleinkinder. Immerhin wird die Bevölkerung mit Zisternenwasserversorgung in dieser Zeit mit sauberem Wasser versorgt werden müssen.

Entgegen früheren Annahmen wird die Gefahr durch Strontium-90 heute als kleiner angesehen. Der Grund dafür ist die Feststellung, daß die Resorption durch die Wurzeln als kleiner erkannt wurde und daß die Wiederausscheidung inkorporierten Strontiums rascher erfolgt, als ursprünglich angenommen.

Die Festlegung von Toleranzgrenzen für einzelne Nuklide wird dadurch erschwert, daß Schädigungen durch verschiedene Effekte erfolgen können und es schwer fällt, den Anteil einzelner Beiträge separat anzugeben. Da auch die Zusammensetzung des radioaktiven Materials vorerst unbekannt ist, wird die sicherste Maßnahme darin bestehen, bis zum Vorliegen von Meßergebnissen gewisse gefährdete Lebensmittel zu sperren. Da im Winter nur Lagerlebensmittel verzehrt werden, das Vieh mit Heu gefüttert wird, kann diese Jahreszeit als wesentlich sicherer angesehen werden als der Sommer. *Autoreferat*

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sommerversammlung vom 4. Oktober 1969 in St. Gallen

Wissenschaftlicher Teil

Hauptvortrag

F. Lynen (Max-Planck-Institut für Zellchemie, München), *Kooperative Effekte in Multienzym-Komplexen.*

Kürzere Vorträge

M. Hesse (Universität Zürich), *Massenspektrometrie in der Alkaloidchemie*

Den Aufschwung, den die Massenspektrometrie als Analysenmethode in der organischen Chemie genommen hat, ist nicht zuletzt den großen Erfolgen auf dem Gebiet der Alkaloidchemie zu verdanken. Stimulierend wirkten besonders die Arbeiten über die erfolgreichen Strukturaufklärungen einer Reihe von *Aspidosperma*-Alkaloiden in den Jahren 1962 und 1963. Seither sind eine Vielzahl von Alkaloiden ganz oder teilweise durch die massenspektrometrische Untersuchungsmethode aufgeklärt worden.

Es hat sich gezeigt, daß fast alle Alkaloide charakteristisch fragmentieren und damit typische Massenspektren liefern. Im Unterschied zu einer Reihe anderer Substanzklassen wird der Zerfall der Alkaloide in viel stärkerem Maße vom Ringskelett als von peripheren funktionellen Gruppen beeinflußt. Die Frage, ob es massenspektrometrische Fragmentierungsreaktionen gibt, die ausschließlich bei Alkaloiden auftreten, kann verneint werden. Das Verhalten der Basen entspricht völlig demjenigen primärer, sekundärer oder tertiärer Amine*. Die wichtigsten Fragmentierungstypen dieser Verbindungsklasse entsprechen denjenigen anderer organischer Substanzen, die Heteroatome enthalten. Der Unterschied zu diesen ist häufig nur die Intensität, mit der eine Bruchstückbildung eintritt; der Aminstickstoff übt einen viel größeren elektronenstabilisierenden Einfluß aus als z. B. der Sauerstoff in einem Alkohol, vgl. Abb. 1.

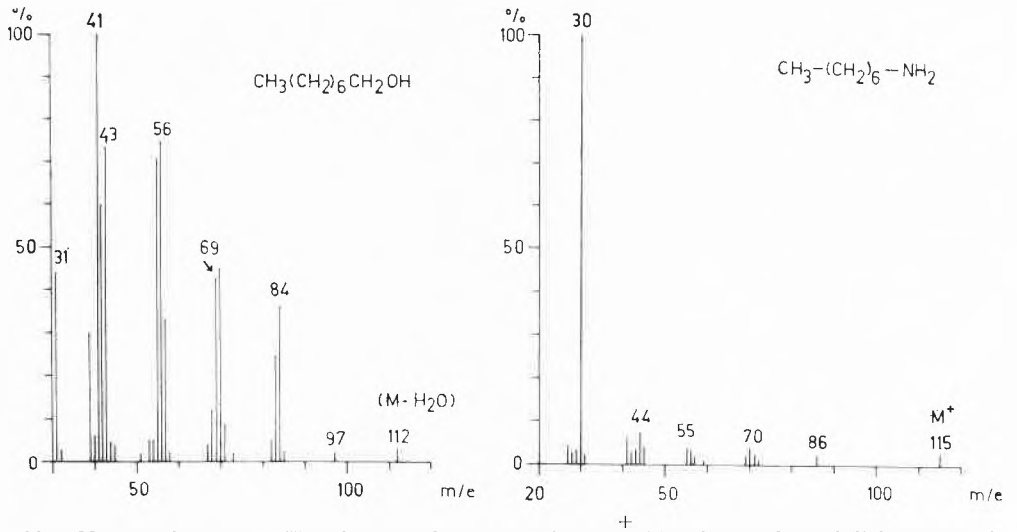


Abb. 1. Massenspektren von *n*-Heptylamin (rechts; *m*/e 30: $CH_2 = \overset{+}{N}H_2$) und von *n*-Octanol (links; *m*/e 31: $CH_2 = \overset{+}{O}H$), aus [2,3]

* Quartäre Stickstoffverbindungen werden vorgängig der Ionisierung im Massenspektrometer thermisch zersetzt, vgl. [1].

[1] M. Hesse, *Fortschr. chem. Forsch. 8* (1967) 608.

[2] G. Spiteller, *Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 116.

[3] H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, Holden-Day Inc., San Francisco 1967, S. 100.

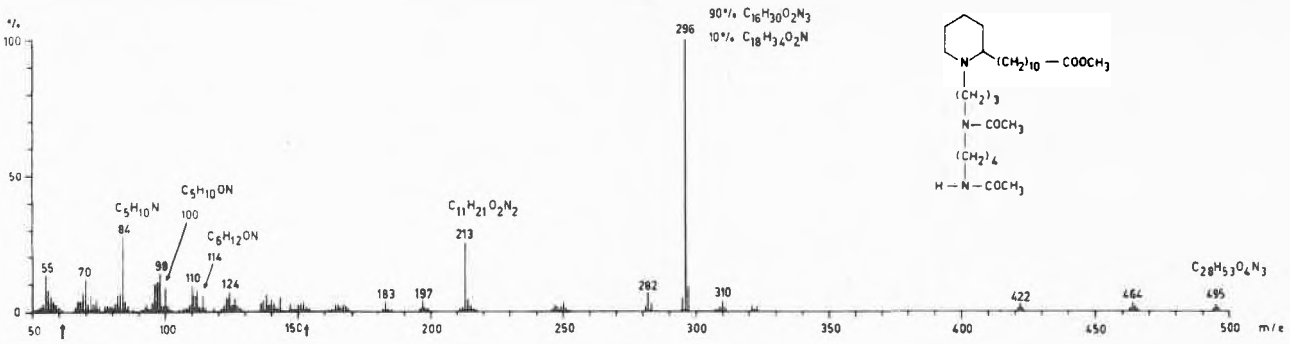
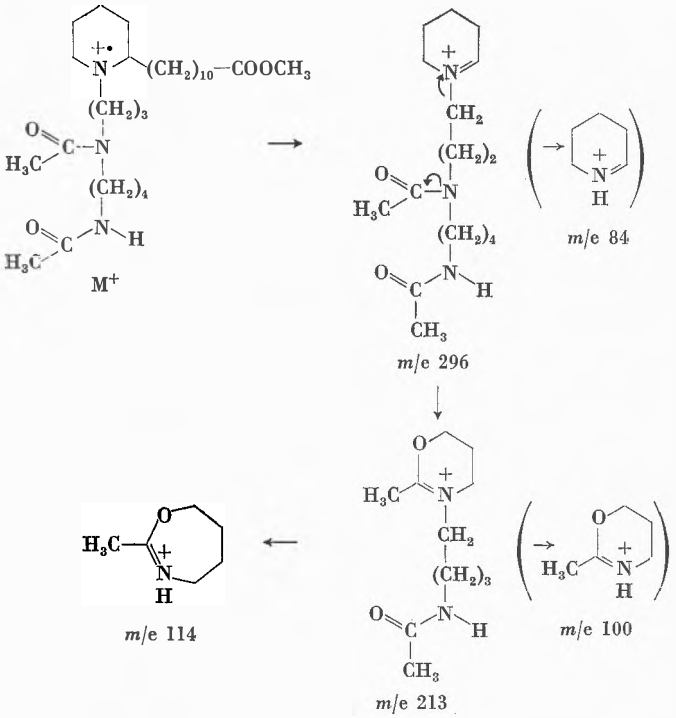


Abb. 2. Massenspektrum von N,N-Diacetyl-oncinotinsäure-methylester

Die wichtigsten Fragmentierungstypen, die anhand von Alkaloidbeispielen diskutiert wurden, sind die α-Spaltung, die Retro-Diels-Alder-Reaktion, die McLafferty-Umlagerung, der unter Wasserstoffverschiebung verlaufende Zerfall von Onium-Ionen und die S_N2-artige Fragmentierungsreaktion. Zur Illustration des letzteren diente das Beispiel des N,N-Diacetyl-oncinotinsäure-methylesters, eines Derivates des Alkaloides Oncinotin aus *Oncinotis nitida* BENTH[4]. Das Massenspektrum (Abb. 2) läßt intensive Signale bei *m/e* 296, 213 und 84 sowie zwei charakteristische Spitzen bei *m/e* 114 und 100 erkennen. Das Ion der Masse 296 (90%) entsteht durch α-Spaltung zum Piperidinringstickstoff unter Verlust der $(CH_2)_{10}$-$COOCH_3$-Seitenkette. Dieses Ion kann nun seinerseits wieder Ausgangsprodukt für zwei weitere Ionen *m/e* 84 (Umlagerung eines H aus der N-ständigen Kette zum Piperidinstickstoff unter Verlust derselben) und 213, welches durch den S_N2-artigen Angriff des Sauerstoffs der N-Acetylgruppe am α-C zum Piperideinium-stickstoff entsteht; dadurch wird Piperidein (neutral) abgespalten. Die strukturelle Ähnlichkeit des Ions *m/e* 296 mit demjenigen der Masse 213 läßt bei letzterem ein analoges Fragmentierungsverhalten vermuten, was auch gefunden wurde: *m/e* 100 entspricht 84 und *m/e* 114 dem Ion 213.



[4] M.M. BADAWI, A. GUGGISBERG, P. VAN DEN BROEK, M. HESSE und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta 51* (1968) 1813.

Autoreferat

K. MÜLLER und A. ESCHENMOSER (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Langsame Inversion am pyramidal gebundenen Stickstoff* (vgl. *Helv. Chim. Acta 1969*, Fasc. VII).

D. M. HAWLEY, M. DOBLER and J. D. DUNITZ (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *X-ray analysis of a system containing a slowly inverting pyramidal nitrogen*

MÜLLER and ESCHENMOSER[1] have prepared two interconvertible diastereoisomers of N-methoxy-3,3-di-carbomethoxy-5-cyano-1,2-oxazolidine. An X-ray analysis[2] of the thermodynamically less stable isomer reveals that the cyano and methoxy substituents have a *trans* configuration.

[1] K. MÜLLER and A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta 52* (1969) 1823.
[2] M. DOBLER, J.D. DUNITZ and D.M. HAWLEY, *Helv. Chim. Acta 52* (1969) 1831.

Autoreferat

O. ERMER und J. D. DUNITZ (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Konformation des Bicyclo [2,2,2] octan-Systems*

Aus den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse von Bicyclo-[2,2,2] octan-1,4-dicarbonsäure geht hervor, daß dem Bicyclo-[2,2,2] octan (BCO)-Gerüst in diesem Derivat innerhalb der experimentellen Fehler augenscheinlich D_{3h}-Symmetrie zukommt, entsprechend der voll ekliptischen Konformation[1]. Die Analyse der anisotropen Temperaturfaktorellipsoide auf der Basis von Translations- und Rotationsbewegungen des als starrer Körper betrachteten BCO-Gerüsts führt zu einem Erwartungswert von 5,9 ± 0,2° für die Amplitude der Rotation um die dreizählige Achse.

Unter der Annahme, daß sich die Bindungslängen bei der Torsionsschwingung von BCO nicht wesentlich ändern, wurde die Potentialfläche für mehrere Sätze semiempirischer Potentialfunktionen berechnet. Diese Rechnungen zeigen, daß das Energieminimum möglicherweise einer schwach verdrillten Konformation entspricht; die Energiebarriere zwischen beiden äquivalenten Minima beträgt in diesem Fall jedoch lediglich etwa 0,1 kcal/Mol. Für ein repräsentatives Verdrillungspotential wurden die Energieeigenwerte und -eigenfunktionen berechnet. Aus der Gestalt der Eigenfunktion des Schwingungsgrundzustandes läßt sich schließen, daß BCO im Rahmen von Beugungsexperimenten eine effektive D_{3h}-Symmetrie besitzt.

[1] O. ERMER und J.D. DUNITZ, *Chem. Comm. 1968*, 567; *Helv. Chim. Acta 52* (1969) 1861.

Autoreferat

S. B. HANNA und H. ZOLLINGER (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich), *Untersuchungen über den Übergangszustand basenkatalysierter Protonübertragungen*

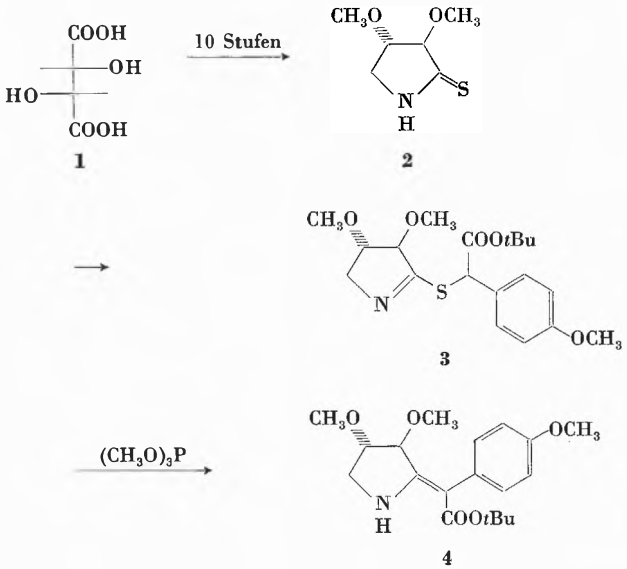
Die Azokupplung von 2-Diazo-phenol-4-sulfosäure mit 1-Naphthol-2-sulfosäure ist in wäßriger Lösung allgemein basenkatalysiert. Mit Wasser, einer Reihe von Pyridinderivaten und heterozyklischen tertiären Aminen, deren pK_a-Werte einen Bereich von 11 Zehnerpotenzen umfassen, wird die Brönstedsche Katalysenbeziehung gut erfüllt ($\beta = 0{,}37$). Die kinetischen Isotopeneffekte mit 4-D-1-Naphthol-2-sulfosäure sind jedoch stark von den pK_a-Werten abhängig (maximaler Effekt, $k_H/k_D = 5{,}0$ mit 3-Cyanopyridin als Base, kleinster Effekt, $k_H/k_D = 2{,}0$ mit Diazabicyclooktan). Noch stärker von den Protonakzeptoreigenschaften abhängig sind die kinetischen Isotopeneffekte bei der Reaktion von 4-Chlordiazobenzol mit 1-D-2-Naphthol-6,8-disulfosäure (k_H/k_D 2,0 bis 10,5). Daraus wird geschlossen, daß die Größe des Isotopeneffektes ein besseres Maß für die Lage des Protons im Übergangszustand ist (sogenannte Westheimer-Hypothese) als die Brönstedsche Konstante β (Hypothese von LEFFLER).

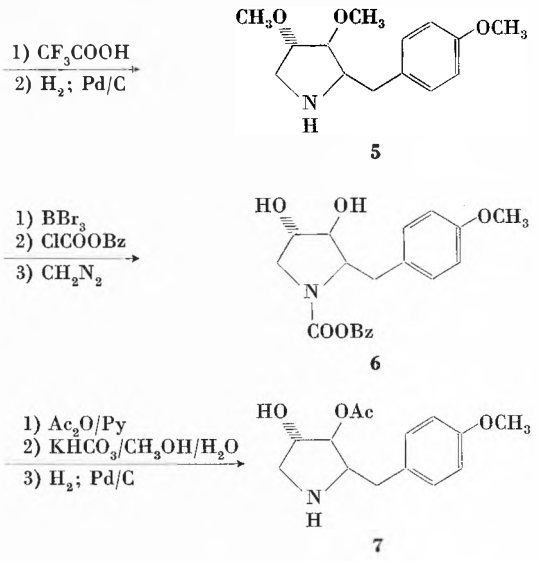
Während die Geschwindigkeit der Bromierung von 2-Naphthol-6,8-disulfosäure von der Konzentration sterisch nicht gehinderter Pyridinbasen *linear* abhängig ist, ist dies für 2-Picolin, 2,6-Lutidin und 2,4,6-Collidin nicht der Fall. Daraus läßt sich ableiten, daß das ketonartige Zwischenprodukt (σ-Komplex) nicht in einem, sondern in zwei Schritten in die Produkte zerfällt. Dies stellt den ersten experimentellen Nachweis für ein weiteres (quasistationäres, d.h. metastabiles) Zwischenprodukt im Ablauf elektrophiler aromatischer Substitutionen dar. Es hat vermutlich die Struktur eines π-Komplexes mit dem Proton als Elektronenakzeptor. *Autoreferat*

L. HOESCH and A. S. DREIDING (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Generation of Phthalimido-Nitrene and its Reactions* (als Kurze Mitteilung in *Chimia 23* [1969] 405 veröffentlicht).

I. FELNER und K. SCHENKER (Chemische Forschungslaboratorien des Departementes Pharmazeutika der CIBA Aktiengesellschaft, Basel), *Die Synthese des Antibiotikums Anisomycin*

Das gegen gewisse pathogene Protozoen wirksame Antibiotikum Anisomycin (7)[1] wurde in optisch aktiver Form synthetisiert.





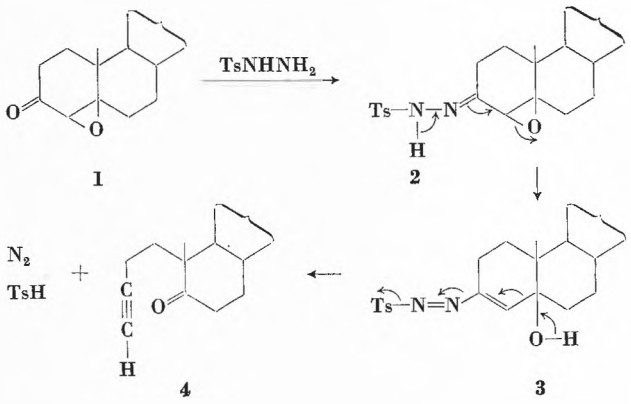
Diese Arbeit ist für die Veröffentlichung in den *Helv. Chim. Acta* vorgesehen.

[1] B. A. SOBIN und F. W. TANNER jr., *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 4053. J. J. BEEREBOM, K. BUTLER, F. C. PENNINGTON und J. A. SOLOMONS, *J. Org. Chem. 30* (1965) 2334. K. BUTLER, *J. Org. Chem. 31* (1966) 317, *33* (1968) 2136. J. P. SCHAEFER und P. J. WHEATLEY, *J. Org. Chem. 33* (1968) 166.

Autoreferat

H. KAUFMANN, J. KALVODA und G. ANNER (CIBA AG Basel), *16,17-Secosteroide*

Für die Acetylenketonfragmentierung nach ESCHENMOSER[1] wurde u. a. der folgende Mechanismus vorgeschlagen, der am Beispiel eines 3-Oxo-4,5-oxidosteroids formuliert wird:

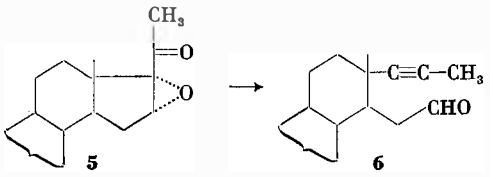


Durch Verfolgen der Umsetzung von 4,5-Oxido-testosteronacetat mit *p*-Tosylhydrazin im UV-Spektrum konnte der in **3** enthaltene Chromophor[2] nachgewiesen werden. Damit ist bewiesen, daß die Reaktion über eine Verbindung vom Typ **3** als Zwischenprodukt abläuft. Der zeitliche Verlauf der UV-Absorption sowie der N_2-Entwicklung während der Umsetzung gestattet einige nähere Aussagen über die Kinetik der Reaktion. Auf indirektem Wege wurde die Geschwindigkeitskonstante k_3 des Übergangs **3**→**4**, einer Reaktion 1. Ordnung, zu $8{,}4 \cdot 10^{-4}$ sec^{-1} bestimmt.

[1] A. ESCHENMOSER, D. FELIX und G. OHLOFF, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 708.

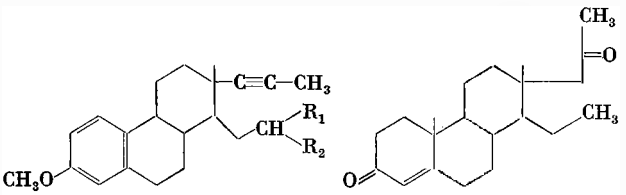
[2] L. CAGLIOTI und G. ROSINI, *Chem. & Ind. 1969*, 1093.

In Anwendung der obigen Reaktion können 16,17-Oxido-20-oxosteroide (**5**) in entsprechende 16,17-Secosteroide **6** übergeführt werden.



5 **6**

Durch Abwandlung der funktionellen Gruppen wurden folgende Analoge biologisch aktiver Steroidhormone hergestellt:



7 a) $R_1 = R_2 = H$
b) $R_1 = R_2 = -OCH_3$
c) $R_1 = OH$, $R_2 = H$

8[3]

Eine vollständige Beschreibung der Resultate wird in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

[3] Nach vorläufigen Resultaten der biologischen Prüfung (Dr. CH. KRÄHENBÜHL) weist die Verbindung **8** im Clauberg-Test etwa 1/30 der gestagenen Wirkung von Progesteron auf.

Autoreferat

H. WEHRLI (Organisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich), *Die Partialsynthese von 5β,19-Ep-oxyäthanoimino-Steroiden* (als Kurze Mitteilung in *Chimia 23* [1969] 403 veröffentlicht).

W. OPPOLZER (Sandoz AG, Basel), *Aufbau von neuen Heterozyklen mittels intramolekularer 1,3-dipolarer Cycloadditionen*

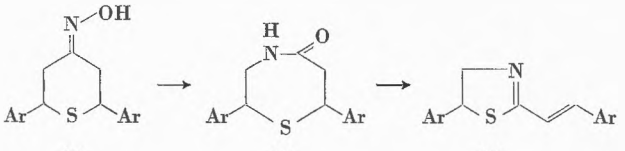
Aus substituierten *o*-Allyloxybenzaldehyden und N-Alkylhydroxylaminen *in situ* hergestellte Nitrone cycloaddieren bei 110° intramolekular unter Bildung von neuartigen substituierten 1,3a, 4,9b-Tetrahydro-3H-[1]benzopyrano[4,3-c]isoxazolen. Auf analoge Weise wurden *o*-4-Butenyloxybenzaldehyd, *o*-Vinyloxybenzaldehyd, *o*-2-Cyclohexenyloxybenzaldehyd, N-2-Cyclohexenyl-N-formyl-*o*-aminobenzaldehyd, N-Allyl-N-formyl-*o*-aminobenzaldehyd, 2-Allyloxy-1-naphthaldehyd, *o*-Formylmethoxystyrol und *o*-Formylmethoxyzimtsäureäthylester mit N-Methylhydroxylamin bei 110° in einem Reaktionsschritt zu neuartigen Gerüsten, die einen *cis*-anellierten oder überbrückten Isoxazolidin-Ring enthalten, umgesetzt. Bemerkenswert ist dabei der synchrone und stereospezifische Aufbau von bis zu drei Assymmetriezentren unter Erhaltung der Konfiguration der eingesetzten Olefine. In Abhängigkeit von der Substitution der C=C-Doppelbindung ließ sich jeweils die Orientierung der Cycloaddition steuern. Auch *o*-Allyloxybenzaldoxim isomerisierte sich in kochendem Toluol zum 1,3a, 4,9b-Tetrahydro-3H-[1]benzopyrano[4,3-c]isoxazol. Die so aufgebauten Isoxazolidine konnten nach reduktiver Spaltung der N—O-Bindung in weitere neue heterozyklische Gerüste übergeführt werden. Die auf Grund eines chemischen Abbaus sowie NMR-spektroskopisch abgeleiteten Strukturen der Reaktionsprodukte wurden an einem repräsentativen Beispiel durch eine Röntgenstrukturanalyse[1] überprüft.

[1] H.P. WEBER, private Mitteilung.

Autoreferat

M. WILHELM und P. SCHMIDT (Chemische Forschungslaboratorien des Departementes Pharmazeutika der CIBA Aktiengesellschaft, Basel), *Umlagerungen in der 1,4-Thiazepin-Reihe*

2,6-Diaryl-hexahydro-thiopyranon-(4)-oxime (**1**) wurden in einer Beckmann-Reaktion umgelagert zu 2,7-Diaryl-hexahydro-1,4-thiazepin-(5)-onen (**2**). Diese spalten mit Polyphosphorsäure ein Mol Wasser ab, wobei unter Ringkontraktion 2-Styryl-5-aryl-thiazolin (**3**) entsteht. In einer analogen Reaktionsfolge in der Reihe aromatisch anellierter 1,4-Thiazepine wurde aus 2-Phenyl-2,3,4,5-tetrahydro-1,5-benzothiazepinon-(4) das 2-Styryl-benzthiazol erhalten.



(**1**) (**2**) (**3**)

1,5-Benzthiazepin enthält ein zyklisches 8π-Elektronensystem und läßt deshalb Umlagerungsreaktionen zu stabilen Ringsystemen erwarten. So entstand aus 2-Phenyl-4-methylmercapto-4-phenylchinolin beim Erwärmen mit Aminen das 2-Methylmercapto-4-phenylchinolin. Der Mechanismus dieser Sulfidkontraktion scheint analog demjenigen der Ringkontraktion von Thiepinen[1] und Oxazepinen zu verlaufen[2].

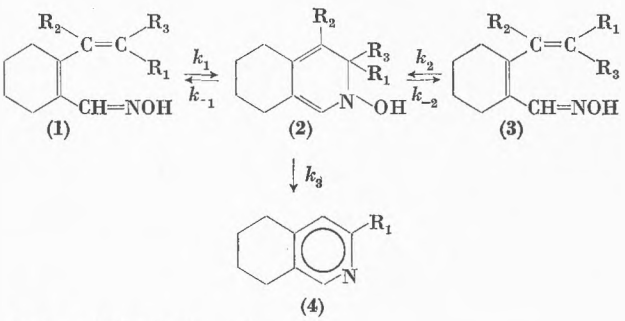
[1] H. HOFMANN und H. WESTERNACHER, *Angew. Chem. 79* (1967) 238.
[2] K. SCHENKER, *Helv. Chim. Acta 51* (1968) 413.

Autoreferat

P. SCHIESS, P. RINGELE und H. L. CHIA (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), *Valenzisomerisierungsreaktionen von Dienonoximen*

Es wurde das Verhalten der aus den Aldehyden[1] leicht zugänglichen Dienaldoxime (**1**, a bis c) beim Erwärmen auf 80 bis 100° in verdünnter Lösung untersucht. Einem langsamen, geschwindigkeitsbestimmenden Ringschluß zu (**2**, a bis c) schließt sich hierbei eine rasche Folgereaktion zu (**3**) oder (**4**) an. Im Falle von (**2**a) ist in *iso*-Octan die Ringöffnung zu (**3**a) bevorzugt vor der Wasserabspaltung zu (**4**a) ($k_{-2} \gg k_3$ in Schema I). In polaren Lösungsmitteln wie *iso*-Butanol stehen beide Reaktionsmöglichkeiten zueinander in Konkurrenz ($k_{-2} \sim k_3$). Im Falle von (**1**b) erfolgt ausschließlich Eliminierung von Wasser aus dem nicht faßbaren Zwischenprodukt (**2**b). Eine Ringöffnung unterbleibt, wie sich aus der Untersuchung der selektiv deuterierten Verbindung (**1**c) ergibt ($k_3 \gg k_{-1}, k_{-2}$).

Schema I



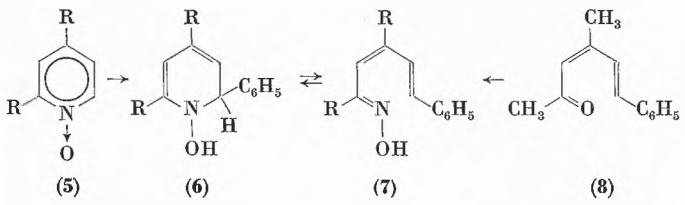
(**1**) (**2**) (**3**) (**4**)

a) $R_1 = C_6H_5$; $R_2, R_3 = H$
b) $R_1, R_2, R_3 = H$
c) $R_1 = H$; $R_2, R_3 = D$

[1] P. SCHIESS, H.L. CHIA und CHR. SUTER, *Tetrahedron Letters 1968*, 5747.

Es konnte gezeigt werden, daß dem vor einiger Zeit beschriebenen[2] N-Hydroxy-1,2-dihydropyridin (**6a**) die valenzisomere Aldoximstruktur (**7a**) zuzuordnen ist. Ausgehend von Lutidin-N-oxyd (**5b**) sowie aus dem Keton (**8**) konnte das Dienonoxim (**7b**) vom Smp. 94° dargestellt werden. Das *cis-trans*-Oxim (**7b**) sowie sein *cis-cis*-Stereoisomeres vom Smp. 78° gehen oberhalb 60° unter Zyklisierung ins isomere Nitron (**9**) über, welches durch sein 1,3-Cycloaddukt mit Phenylisocyanat vom Smp. 127° charakterisiert wurde.

Schema II

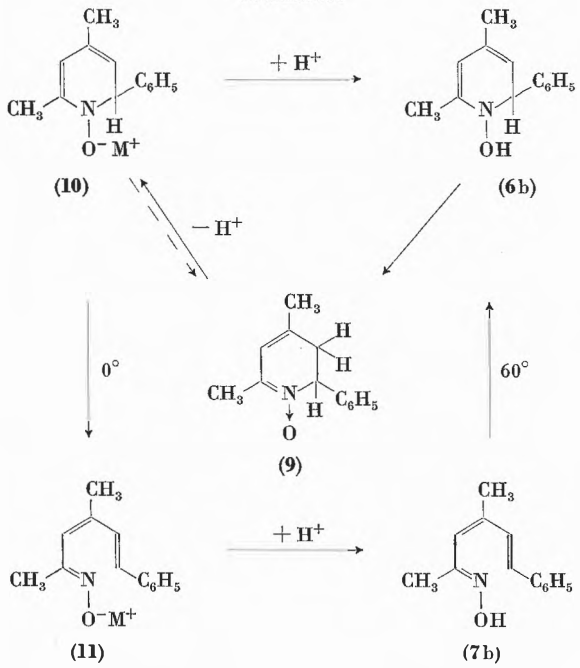


(**5**) (**6**) (**7**) (**8**)

a) R = H; b) R = CH_3

Das Nitron (**9**) läßt sich auch durch Protonierung des Addukts von Phenyl-magnesiumbromid an (**5b**) bei −25° direkt erhalten. Wie in Schema III angedeutet, muß somit angenommen werden, daß das bei der Grignard-Addition zunächst gebildete Magnesiumsalz (**10a**) durch elektrozyklische Ringöffnung ins Oximsalz (**11a**) übergeht, während in der protonierten Form die Stabilitätsverhältnisse umgekehrt sind: (**7b**) → (**6b**).

Schema III



(**10**) (**6b**) (**9**) (**11**) (**7b**)

a) M = MgBr; b) M = K

In Übereinstimmung mit dieser Annahme bildet sich aus dem Nitron (**9**) bei 25° mit Kalium-*t*-Butylat nach Neutralisation mit Essigsäure das Oxim (**7b**) in einer Ausbeute von 40%. Diese Isomerisierung läßt sich über die Kaliumsalze (**10b**) und (**11b**) formulieren.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt 5037-2) sowie der Firma J.R.Geigy AG für großzügige Unterstützung.

[2] T.Kato und H.Yamanaka, *J.Org.Chem. 30* (1965) 910; T.Kato, H.Yamanaka, T.Adachi und H.Hiranuma, *J. Org. Chem. 32* (1967) 3788.

Autoreferat

A. Grieder und P. Schiess (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), ***Phenyl-Enhydrazine als reaktive Zwischenprodukte bei der Indolsynthese nach*** Fischer

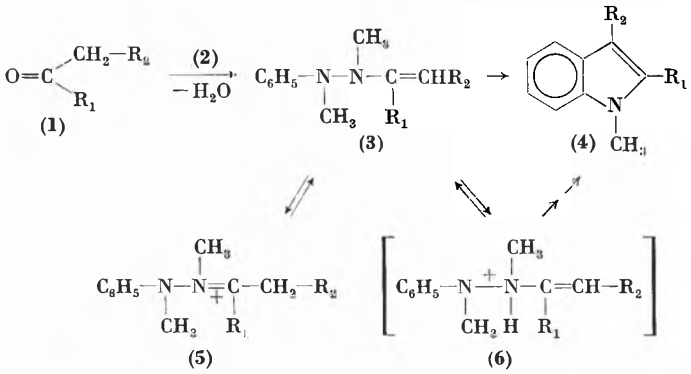
Die aus Carbonylverbindungen (**1**) und N,N′-Dimethylphenylhydrazin (**2**) leicht zugänglichen N-Phenyl-N,N′-dimethyl-en-hydrazine (**3**) gehen beim Erwärmen oder mit Säure in die entsprechenden N-Methyl-indole (**4**) über. Wie der Tabelle zu entnehmen ist[1], hängt die Reaktionsgeschwindigkeit beim Behandeln mit Säure, nicht aber beim Erwärmen, stark von der Natur der Substituenten R_1 und R_2 ab. Diese Tatsache läßt sich durch eine unterschiedliche Tendenz der Enhydrazine (**3**) zur Protonierung am Kohlenstoff oder am Stickstoff erklären. So sind für die mit Säure langsam reagierenden Verbindungen (**3a**) und (**3b**) die durch Protonierung am Kohlenstoff gebildeten Carbimoniumsalze (**5a**) und (**5b**) in Form der kristallinen Perchlorate isoliert worden[1].

Tabelle 1. Geschwindigkeit der Indolbildung aus Enhydrazinen (**3**)

	R_1, R_2	110°/Decalin k_{rel}	25°/0,5-*n* $CHCl_2COOH$ k_{rel}
(**3a**)	$-(CH_2)_4-$	1*	1**
(**3b**)	$-(CH_2)_3-$	1,8	0,05
(**3c**)	$-C_2H_5, -CH_3$	1,8	0,5
(**3d**)	$-H, -C_2H_5$	1,5	8
(**3e**)	$-H, -C_6H_5$	6	25
(**3f**)	$-(CH_2)-C_6H_4-$	2,3	25

* Halbwertszeit: 45 min. ** Halbwertszeit: 25 min.

Mittels NMR-Spektroskopie ist es nun gelungen, zu zeigen, daß auch für die Verbindungen (**3c**) bis (**3f**), welche mit Säure zum Teil rasch Indol bilden, die C-Protonierung bevorzugt ist. So wird in flüssigem SO_2 bei −60° nach Zugabe von Trifluoressigsäure ausschließlich die Bildung der unter diesen Bedingungen stabilen Salze (**5**) beobachtet.



(**1**) (**3**) (**4**) (**5**) (**6**)

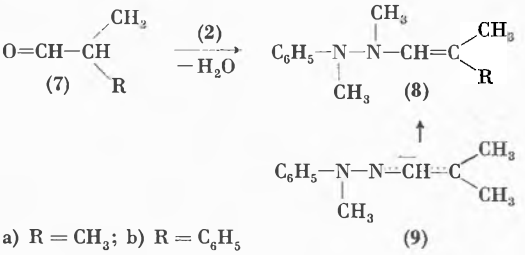
Versuche zur Darstellung von Enhydrazinen in α-Stellung verzweigter Aldehyde zeitigten das überraschende Ergebnis, daß Verbindungen der Form (**8**) sowohl thermisch als auch mit Säure um eine Größenordnung rascher reagieren als die Enhydrazinderivate (**3**) von in α-Stellung unverzweigten Carbonylverbindungen.

Aus Isobutyraldehyd (**7a**) und Hydrazin (**2**) bildet sich bei 60° in Gegenwart von Pottasche das Aldimin (**10a**), welches bei der Hydrolyse das bekannte Hydroxyindolin (**12**) liefert. Auch durch Umsatz des aus dem Hydrazon entstandenen Anions (**9**) mit Dimethylsulfat in flüssigem Ammoniak bildet sich umgelagertes Produkt, welches mit wäßriger Säure in (**12**) übergeht.

[1] P.Schiess und A.Grieder, *Tetrahedron Letters 1969*, 2097.

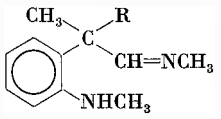
In beiden Fällen ist das als Zwischenprodukt zu formulierende Enhydrazin (**8**a) auch im rohen Reaktionsprodukt nicht enthalten, wie sich aus der Abwesenheit der charakteristischen Enaminbande bei 1640 cm^{-1} im IR-Spektrum ergibt.

Das aus (**2**) und Hydratropaldehyd (**7**b) bei 20° sich bildende Enhydrazin (**8**b) läßt sich durch Chromatographie an basischem Alox bei −10° reinigen. Bereits bei Zimmertemperatur erfolgt innert 50 Stunden quantitative Umlagerung zum Aldimin (**10**b) und seinem *para*-Isomeren (**11**). Die Struktur von (**11**) ergibt sich durch saure Hydrolyse zum entsprechenden Aldehyd [IR: 1720 cm^{-1}; NMR: δ = 9,7 s, 1 H (CH=O) 6,4 d, 2 H und 6,9 d, 2 H (J = 9 Hz) (*para*-C_6H_4)], welcher nach Acetylierung in Form des Dinitrophenylhydrazons vom Smp. 187° charakterisiert wurde.

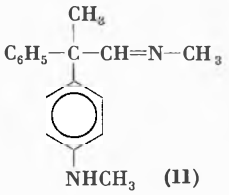


a) R = CH_3; b) R = C_6H_5

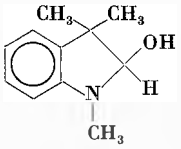
(**9**)



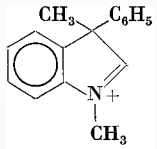
(**10**)



(**11**)



(**12**)



(**13**)

Die erhöhte Reaktivität der Enhydrazine (**8**) gegenüber Säure mag auf eine Benachteiligung der C-Protonierung gegenüber einer Protonierung am Stickstoff zurückzuführen sein. So bildet sich aus (**8**b) bei −60° in SO_2 mit Trifluoressigsäure momentan das Indolinium-Kation (**13**). Durch C-Protonierung entstandenes Carbimoniumsalz läßt sich innerhalb der Erfassungsgrenze der NMR-Methode nicht erkennen.

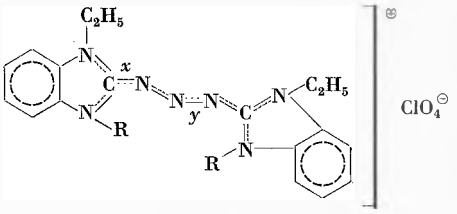
Das Auffinden von *para*-substituiertem Produkt (**11**) in der bei 20° durchgeführten Thermolyse von (**8**b) ist ein Hinweis darauf, daß anstelle oder neben einer synchronen, sigmatropen Umlagerung für die Verbindungen (**8**) auch eine Reaktion nach einem bimolekularen oder dissoziativen Mechanismus in Betracht zu ziehen ist.

Die beschriebenen Arbeiten wurden unterstützt durch den Schweizerischen Nationalfonds, Projekt 5037-2, und durch die Firma J. R. Geigy AG.

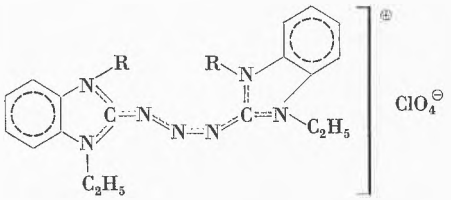
Autoreferat

H. Balli und W. Kalk (Institut für Farbenchemie der Universität Basel), *Synthese und Stereochemie von 1,1′-n-Methylen-bis-(3-äthyl-benzimidazol-2)-triazatrimethin-cyanin-perchloraten*[1]

UV-VIS-Spektren der Triazacyanine[2] zeigen im allgemeinen eine langwellige Absorptionsbande im Gebiet von 420 bis 550 nm. Abweichend hiervon liegt im Spektrum des Bis-[1,3-diäthylbenzimidazol-(2)]-triazatrimethincyanin-perchlorats **1**a in Äthanol eine Bande mit Schulter (λ_{max} 433; 350 nm) vor, die auf einen zweiten kürzerwelligen Übergang hindeutet. Zur Abklärung dieser Erscheinung wurden 1,1′-*n*-Methylen-bis-[3-äthyl-benzimidazol]-triazacyanin-perchlorate **1**b bis e synthetisiert, die nach Molekülmodellbetrachtungen eine bessere sterische Fixierung erwarten ließen.



all-trans (AT)



mono-cis (MC)

	R/R	UV-VIS (Äthanol), λ_{max} [nm]
1a	2-C_2H_5	433, 350
1b	> $(CH_2)_3$	425, 323 bzw. 399, 323
1c	> $(CH_2)_4$	413
1d	> $(CH_2)_6$	434, 362
1e	> $(CH_2)_8$	427, 347

Mit Hilfe von Molekülmodellbetrachtungen und UV-VIS-Spektrenvergleich konnte gezeigt werden, daß sich die beobachteten Phänomene im UV-VIS-Spektrum der Farbstoffe deuten lassen mit der Annahme von Molekülkonformationen, die mehr oder weniger um Bindung x bzw. x und y verdrillt sind. Farbstoff **1**b ließ sich als einziger elektrophoretisch in zwei Isomere auftrennen, denen die *cis-trans*-Formen MC **1**b und AT **1**b zugeordnet werden, was mit der Modellbetrachtung übereinstimmt. Die beiden diskutierten Übergänge in den Farbstoffen sind – wie an **1**e gezeigt wurde – erwartungsgemäß parallel polarisiert.

[1] Wird in *Helv. Chim. Acta* publiziert.

[2] H. Balli und F. Kersting, *Liebigs Ann. Chem. 663* (1963) 96.

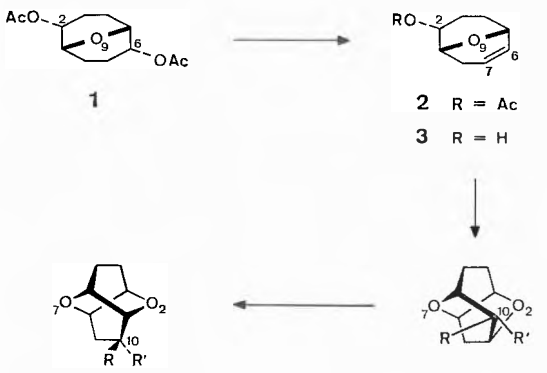
Autoreferat

H. Moll und R. Vuille (Institut de Chimie Organique de l'Université, Lausanne), *Über den Zerfall von Pentazadienen in protischen Medien* (als Kurze Mitteilung in *Chimia 23* [1969] 511 veröffentlicht).

H. Prinzbach, W. Auge und W. Mayer (Institut de Chimie Organique de l'Université, Lausanne), *Photochemische 1,4-Vinyl-cyclopropan-Isomerisierungen* (kein Manuskript eingegangen).

C. GANTER, K. WICKER und N. WIGGER (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Synthesen in der Heterotwistan-Reihe*

Ausgehend von dem bekannten 2,6-*endo,endo*-Diacetoxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonan (**1**)[1], welches leicht zugänglich ist aus 1,5-Cyclooctadien, erhielt man durch Pyrolyse und anschließende Hydrolyse als Hauptprodukt 2-*endo*-Hydroxy-9-oxabicyclo[3.3.1]nonen-(6) (**3**). Durch Oxymercurierung dieses ungesättigten Alkohols **3** gelangte man direkt zu einer Verbindung mit 2,7-Dioxa-isotwistan-Gerüst (**4**), welche zur entsprechenden Jodomercuri-Verbindung **5** umgesetzt wurde. Einwirkung von Jod lieferte ein Gemisch der beiden an C-10 isomeren 10-Jodo-2,7-dioxa-isotwistane **6** und **7**. Behandlung der Jodverbindungen **6** und **7** mit Raney-Nickel sowie Reduktion der Acetoxymercuri-Verbindung **4** mit Natriumborhydrid führten zum unsubstituierten 2,7-Dioxa-isotwistan (**12**).



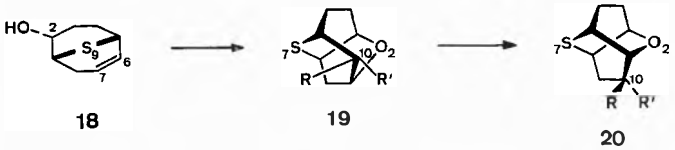
1 **2** R = Ac **3** R = H

4 R bzw. R' = HgOAc R bzw. R' = H
5 R bzw. R' = HgJ R bzw. R' = H
6 R = H R' = J
7 R = J R' = H
8 R = OAc R' = H
9 R = OH R' = H
10 R, R' = O
11 R, R' = S, S
12 R = R' = H

13 R = OAc R' = H
14 R = OH R' = H
15 R, R' = O
16 R, R' = S, S
17 R = R' = H

Aus der Jodverbindung **7** (Jodatom an C-10 *trans* zu O-2) erhielt man durch solvolytischen Ersatz des Jodatoms durch eine Acetatgruppe ein auftrennbares Gemisch der beiden Acetate **8** (Isotwistan-Gerüst) und **13** (Twistan-Gerüst). Hydrolyse des Acetates **8** bzw. **13** führte zum entsprechenden Alkohol **9** bzw. **14**, welcher über das Keton **10** bzw. **15** und das Thioketal **11** bzw. **16** zum unsubstituierten 2,7-Dioxa-isotwistan (**12**) bzw. unsubstituierten 2,7-Dioxa-twistan (**17**) umgesetzt wurde.

Durch analoge Reaktionen, ausgehend vom ungesättigten 9-Thia-alkohol **18**[2], gelangte man zu Verbindungen mit 2-Oxa-7-thia-isotwistan- (**19**) und 2-Oxa-7-thia-twistan-Gerüsten (**20**).



18 **19** **20**

[1] P. LAFONT und G. VIVANT (Rhône-Poulenc S.A.), Franz. Pat. 1 336 187 (1963); A. H. FRAZER (E. I. du Pont de Nemours & Co.), U.S. Pat. 3 347 826 (1967).
[2] E. D. WEIL, K. J. SMITH und R. J. GRUBER, *J. Org. Chem. 31* (1966) 1669.

Die Zuordnung der Isotwistan-Struktur für die Verbindungen **4** bis **12** und **19** sowie der Twistan-Struktur für **13** bis **17** und **20** erfolgte auf Grund von chemischen Umwandlungen und insbesondere anhand spektroskopischer Daten dieser Verbindungen.

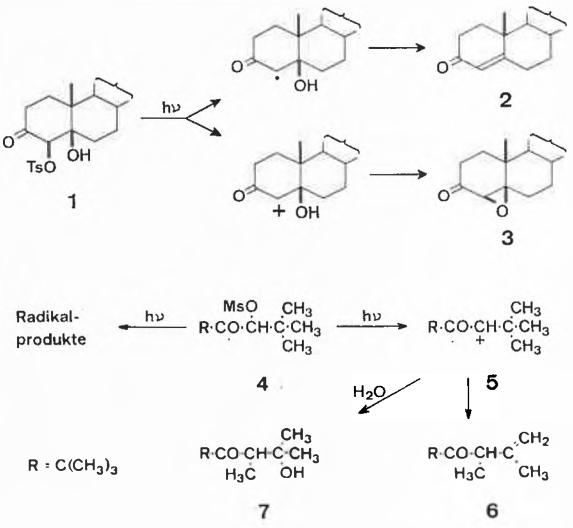
Eine ausführliche Beschreibung der Versuche wird in den *Helv. Chim. Acta* erfolgen.

Autoreferat

A. TUINMAN, A. GHOSH, K. SCHAFFNER und O. JEGER (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Neue Ergebnisse der Photolyse von α-Sulfonyloxyketonen*

α-Sulfonyloxyketone können photolytisch in parallelen Primärprozessen sowohl homolytisch als auch heterolytisch unter Ausbildung von α-Ketoradikalen bzw. α-Ketocarboniumionen gespalten werden. Die Produktenanalyse der Steroidverbindung **1** (→ **2** + **3**) und von Pivaloin-*p*-toluolsulfonat (**4**) führte erstmals zu dieser Schlußfolgerung[1]. Eine erste experimentelle Stütze dieses Postulates erbrachte der Befund, daß bei der Photolyse von **4** in Gegenwart von Wasser die Ausbildung von **6** durch diejenige von **7** konkurrenziert wird. Die Entstehung der als Radikalprodukte postulierten Verbindungen hingegen wird dabei nicht beeinträchtigt[2]. Weitere Stützen für dieses dualistische Reaktionsverhalten wurden nun darin gefunden, daß sich das Produktenverhältnis **2** : **3** beim Lösungsmittelwechsel *Benzol→t-Butanol→Pyridin* kontinuierlich zugunsten von **3** verschiebt. Ferner lieferte das auf unabhängige Weise in einem Dunkelprozeß in wässeriger Lösung erzeugte α-Ketocarboniumion **5** ebenfalls ausschließlich die beiden Produkte **6** und **7**.

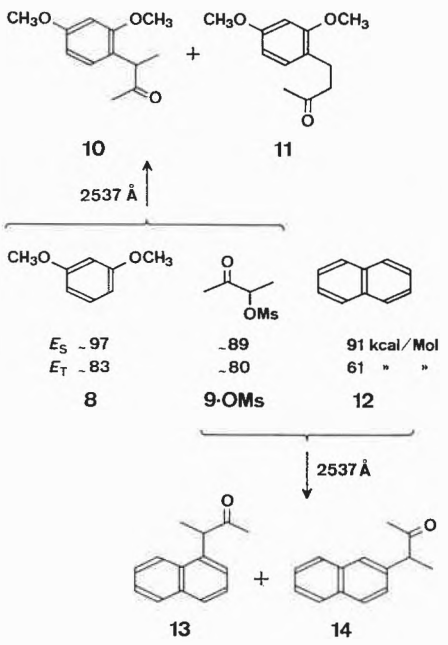
Schema 1. Die Photolyse der α-Sulfonyloxyketone **1** und **4**



Eine weitere Variante der Photolyse von α-Sulfonyloxyketonen wird dadurch erzielt, daß diese in Gegenwart von Aromaten und unter selektiver Lichtanregung der letzteren umgesetzt werden[3]. Wie in den Schemas 2 und 4 gezeigt, resultieren dabei Aryl-substituierte Ketone. Die Resultate einer eingehenden Untersuchung sind mit dem für das System **8** + **9** · **OMs** im Schema 3 wiedergegebenen Reaktionsmechanismus vereinbar. Die wesentlichsten Befunde sind: (1) Der Zusatz

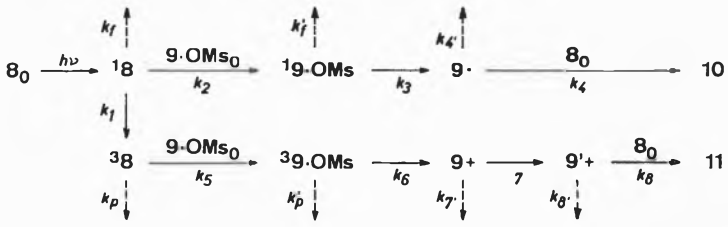
[1] G. HÜPPI, G. EGGART, S. IWASAKI, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 1986.
[2] S. IWASAKI und K. SCHAFFNER, *Helv. Chim. Acta 51* (1968) 557.
[3] Vgl. A. TUINMAN, S. IWASAKI, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta 51* (1968) 1778, für eine Kurzmitteilung erster Resultate.

Schema 2. Die bimolekulare Photosubstitution von α-Sulfonyloxyketonen durch Aromaten



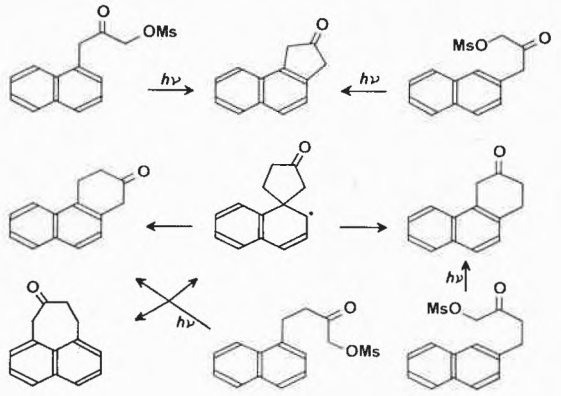
von 1,3-Pentadien *hemmt* die Ausbildung von **11** (approximativ lineare Stern-Volmer-Beziehung), nicht aber diejenige von **10**. (2) Die Bildung von Produkten mit umgelagerter Ketonkomponente (vgl. **11**; intermediäre β→α-Hydridverschiebung im α-Ketocarboniumion-Primärprodukt 9^+ zum β-Isomeren $9'^+$) *bleibt aus* sowohl in Gegenwart von Aromaten mit niedrigerer Triplettenergie als jene von **9 · OMs** als auch in Anwesenheit von Nukleophilen (z.B. **8** + **9 · OMs** in Essigsäure liefert nur **10** sowie 1-Acetoxybutan-3-on). (3) Nachweis von ebenfalls *zwei* bimolekularen Prozessen (Energietransfer auf das Sulfonyloxyketon, Substitution des Aromaten) für Produkte mit nicht umgelagerter Ketonkomponente (vgl. **10**, **13**, **14**). (4) Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten Funktionen von $[\mathbf{10}]^{-1}$, $[\mathbf{11}]^{-1}$ und $[\mathbf{10}] \cdot [\mathbf{11}]^{-1}$ in Abhängigkeit von $[\mathbf{8}]^{-1}$ und $[\mathbf{9 \cdot OMs}]^{-1}$ einerseits und den entsprechenden, aus den Geschwindigkeitskonstanten des Schemas 3 ableitbaren kinetischen Beziehungen[4]. Das *intersystem crossing* $^1\mathbf{9 \cdot OMs} \rightarrow {}^3\mathbf{9 \cdot OMs}$ scheint demnach von höchstens untergeordneter Bedeutung in diesen Reaktionssystemen zu sein.

Schema 3. Postulierter Reaktionsmechanismus für das System **8** + **9 · OMs**



[4] Die Emissionen k_f, k_f', k_p und k_p' ließen sich spektrophotometrisch nachweisen. Die experimentell nicht erfaßten Dunkelprozesse $k_{4'}$, $k_{7'}$ und $k_{8'}$ wurden als (pseudo)unimolekulare Konstanten in die kinetischen Ableitungen eingesetzt.

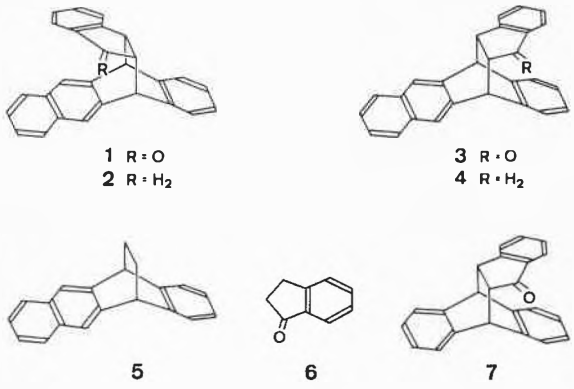
Schema 4. Intramolekulare Photosubstitution von α-Sulfonyloxyketonen durch Aromaten



Autoreferat

W. Amrein, D. Karanatsios und K. Schaffner (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Untersuchungen über die Stereochemie von intramolekularen Energie-Übertragungen*

Verbindungen vom Typus **1** bis **4** und **7** entstehen in praktisch quantitativer Ausbeute bei der thermischen Cycloaddition der entsprechenden aromatischen Komponenten, Tetracen und Anthracen, und von Indenon (→ Ketone **1**, **3** und **7**)



bzw. Inden (→ Kohlenwasserstoffe **2** und **4**) in siedendem Dekalin. Diese Verbindungen wurden zur Untersuchung einer allfälligen Beeinflussung der intramolekularen Übertragung von Anregungsenergie durch die gegenseitige räumliche Lage von Donator- und Akzeptorchromophor in den beiden stereoisomeren 5,12-(2′,3′-Indanono-)tetracenen **1** und **3** synthetisiert. In diesem Verbindungspaar sind Indanon- und Naphthalinteil als potentielle Donator-/Akzeptor-Partner *starr in syn-(1) und anti-Anordnung (3) zueinander fixiert.* Die UV-Spektren von **1** und **3** zeigen unter sich und im Vergleich mit dem Spektrum eines äquimolaren Gemisches von **5** + **6** keine Abweichungen der Bandenlagen und nur relativ geringfügige Differenzen hinsichtlich der Absorptionsintensitäten (Abb. 1). Es bestehen demnach nur geringe Interaktionen zwischen den Einzelchromophoren in den intramolekularen Kombinationen **1** und **3**.

Die Ketone **1**, **3** und **6** zeigen keine Fluoreszenz unter den angewandten Meßbedingungen bei 25 °C und Anregung im gesamten UV-Absorptionsbereich. Die entsprechenden Kohlenwasserstoffe **2** und **4** sowie auch ein äquimolares Gemisch von **5** und **6** emittieren hingegen bei der Anregung mit 274 nm in der für singlettangeregte Naphthaline charakteristischen

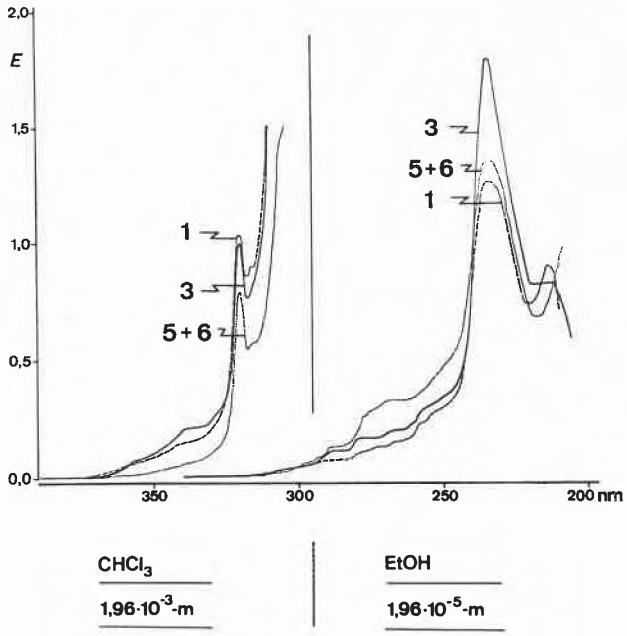


Abb. 1. UV-Absorptionsspektren von **1** und **3** sowie eines äquimolaren Gemisches von **5** und **6**

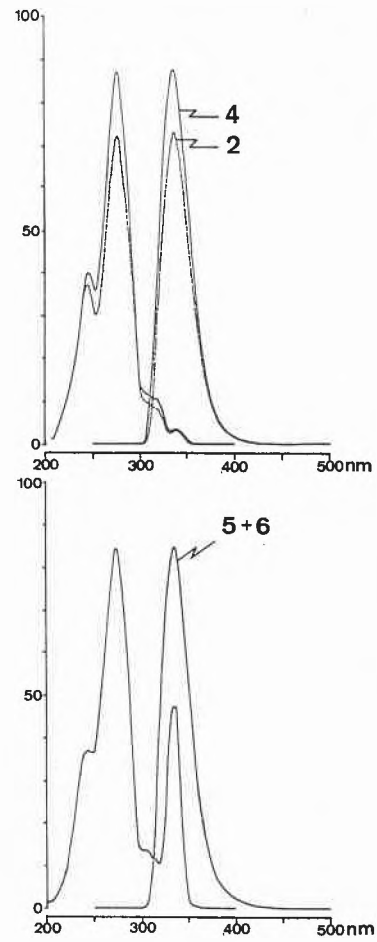


Abb. 2. Fluoreszenzspektren von **2** und **4** sowie eines äquimolaren Gemisches von **5** und **6** (je $1{,}96 \cdot 10^{-5}$ *M* in EtOH bei 25 °C; Anregung mit 274 nm)

Weise (Abb. 2). Das Fehlen einer Naphthalinfluoreszenz bei der Anregung von **1** und **3** im Absorptionsbereich des Naphthalinkerns (z. B. mit 274 nm) ist indikativ dafür, daß diese Emission durch einen intramolekularen Singlettenergietransfer auf den Indanonchromophor gelöscht wird.

Unter Phosphoreszenzbedingungen (bei 77 °K) und bei der selektiven Lichtanregung der Ketogruppe mit 345 nm erfolgt die Triplettemission von **1** und von **3** ausschließlich vom Naphthalinteil (Abb. 3; vgl. dazu die Indanon- und Naphthalinphosphoreszenzen von **7** bzw. **2** und **4**).

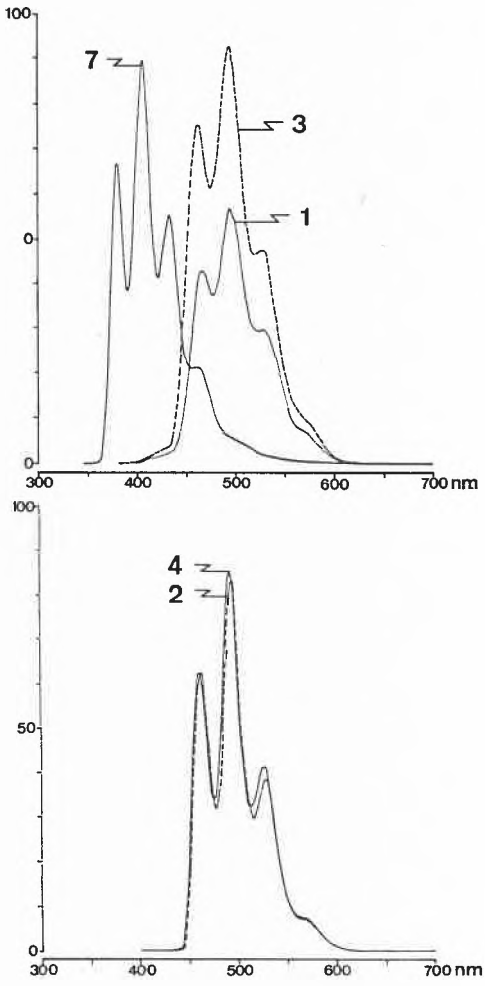


Abb. 3. Phosphoreszenzspektren von **1** bis **4** und **7** (je $2{,}50 \cdot 10^{-5}$ *M* in EPA bei 80 °K; Anregung von **1**, **3** und **7** mit 345 nm, und von **2** und **4** mit 290 nm)

Intramolekulare Übertragungen von Singlett- und Triplettenergie erfolgen demnach ungeachtet der syn-/anti-*Stereoisomerie von* **1** *und* **3** *in beiden Ketonen.* Zur Zeit sind weitere Untersuchungen hinsichtlich einer allfälligen mechanistischen Differenzierung der Energietransferprozesse in der *syn-* und *anti-*Reihe im Gange. *Autoreferat*

O. G. Schenck und G. Schade (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr), *Photosensibilisierte O_2-Übertragung in Gegenwart oder mittels β-Carotin unter Ausschluß von Singulett-Sauerstoff?* (als Kurze Mitteilung auf Seite 13 veröffentlicht).

M. Cosandey et V. Haralambof (Institut de chimie physique, ÉPF Lausanne), *Quenching cétonique de la fluorescence du p-terphényle*

Le quenching de la fluorescence d'un soluté X dans un solvant S met en jeu les mécanismes suivants:

$$X^* \rightarrow X + h\nu \quad (1)$$
$$X^* \rightarrow X \quad (2)$$
$$X + X^* \rightarrow X + X \quad (3)$$
$$S + X^* \rightarrow S + X \quad (4)$$
$$Q + X^* \rightarrow Q + X \quad (5)$$

Si on fait varier la concentration $[Q]$, l'intensité de la fluorescence est respectivement I et I_0 en présence et absence de quenching. Pour connaître le mécanisme d'interaction de X^* avec Q, nous avons calculé le pouvoir de quenching γ de 2 cétones sur la fluorescence du p-terphényle en solution, à différentes concentrations de p-terphényle.

$$I_0/I = 1 + \gamma\,[Q].$$

Le report de $1/\gamma$ en fonction de $[X]$ donne des droites de pente k_2/k_5. La valeur élevée de ces pentes démontre que le quenching de concentration est un phénomène très important même à haute dilution. Le rapport de ces pentes pour 2 cétones montre que l'acétophénone est 12,4 fois plus efficace que l'acétone pour effectuer le quenching de la fluorescence du p-terphényle. Les ordonnées à l'origine sont faibles ce qui montre que $k_4 \ll 0{,}01\,k_5$ (Acétone) et donc que le quenching du solvant est négligeable. Le rapport des ordonnées à l'origine doit donner la même valeur que celle des pentes: en fait, l'expérience donne 12,4, ce qui confirme le résultat précédent.

La nature du transfert d'énergie qui gouverne l'interaction $X^* - Q$ peut être expliquée par la théorie de la résonance de Förster. Le rapport de la constante de vitesse de quenching de l'acétophénone sur celle de l'acétone doit être égal à la racine carrée du rapport des intégrales de recouvrement des spectres. Ce rapport des intégrales est égal à 170 pour les deux cétones envisagées, donc celui des constantes k_5 est égal à 12,6, ce qui est très proche des valeurs précédentes.

Une publication plus détaillée sur ce travail apparaîtra prochainement dans les *Helv. Chim. Acta*.

Autoréféré

J. M. Bossy und R. E. Bühler (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich), *Pulsradiolyse von Brombenzol: Nachweis von Charge-Transfer-Komplexen mit Bromatomen*

Die Bestrahlung von reinem, entgastem Brombenzol mit einer Pulsradiolyse-Apparatur erzeugte sehr kurzlebige Transienten, welche mit Hilfe kinetischer Spektroskopie verfolgt wurden. Das Absorptionsspektrum dieser Transienten am Pulsende eines 2-μs-Elektronenpulses bestand aus zwei intensiven Banden: eine Absorption im Nahen UV (λ_{max} = 355 nm; $\tau_{1/2}$ = etwa 50 μs; Halbwertsbreite = etwa 20 nm) und eine bisher noch nie beobachtete Transientabsorption im Sichtbaren (λ_{max} = 560 nm; $\tau_{1/2}$ = 2 μs; Halbwertsbreite = etwa 60 nm).

Das Transientenspektrum bei 560 nm konnte anhand von Flash-Photolyse-Experimenten an Brombenzol-Lösungen durch selektive Anregung des gelösten Brom (10^{-3} M) bestätigt werden. Diese Absorption konnte eindeutig dem Ladungsübertragungskomplex zwischen Bromatomen und Brombenzolmolekülen zugeordnet werden.

Der Extinktionskoeffizient des Komplexes im Maximum (560 nm) konnte aus einer radiolytisch induzierten Konkurrenzreaktion der Bromatome mit Brombenzol einerseits und mit Triphenylmethan anderseits bestimmt werden und errechnet sich aus den Absorptionsdaten und dem Extinktionskoeffizienten des Triphenylmethylradikals bei 510 nm (ε_{510}^{TPM} = 632 $M^{-1}\,cm^{-1}$) zu $\varepsilon_{560}^{Komplex} = 2800 \pm 500\ M^{-1}\,cm^{-1}$.

Der Zerfall des Komplexes folgt Kinetik erster Ordnung bezüglich der Komplexkonzentration. Die Zerfallskonstante ist konstant über die gesamte Absorption; hingegen besteht eine Dosisabhängigkeit der Zerfallskonstante, welche noch nicht erklärt werden konnte. *Autoreferat*

R. E. Bühler (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich), *Kinetische Spektroskopie radikalischer Charge-Transfer-Komplexe*

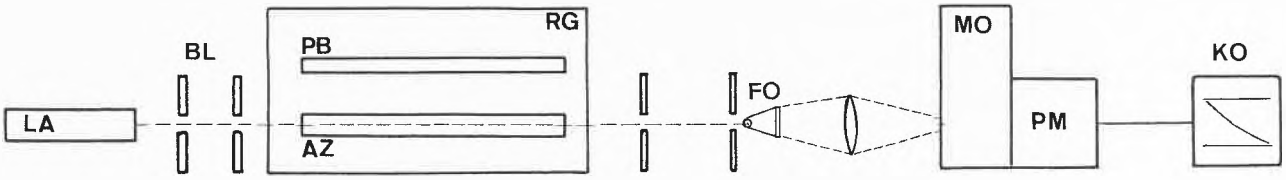
Es wurden die bis heute spektroskopisch nachgewiesenen, radikalischen Charge-Transfer-Komplexe bezüglich der Bildungsreaktionen und der theoretischen Eigenschaften diskutiert. – Bis heute konnten Charge-Transfer-Komplexe mit den drei Halogen-Atomen Cl, Br und J nachgewiesen werden (Charge-Transfer-Absorption im Sichtbaren). Als Nachweismethoden dienten die Pulsradiolyse, die Blitzlichtphotolyse und die Tieftemperatur-(Matrix-)radiolyse und -photolyse. Es wurde darauf hingewiesen, daß die Komplexe photochemisch rein radikalisch gebildet werden, während in der Radiolyse sowohl ionische als radikalische Prozesse auftreten. Die chemischen Gleichgewichte, die mit den radikalischen Charge-Transfer-Komplexen auftreten können, wurden diskutiert. – Ein wesentliches Charakteristikum der Charge-Transfer-Absorptionen besteht in der angenähert linearen Abhängigkeit der Charge-Transfer-Energie vom Ionisationspotential der Donator-Moleküle. Es konnte gezeigt werden, daß diese Linearität für alle Halogen-Atom-Komplexe mit aromatischen Donatoren in genügend guter Näherung erfüllt ist, daß aber bei der theoretischen Diskussion, basierend auf der quantenmechanischen Störungsrechnung, Diskrepanzen bezüglich des Gradienten auftreten, die nur durch die allgemeinere Methode der Variationsrechnung qualitativ erklärbar sind. Leider lassen sich dabei die Energie-Terme der Wechselwirkung (Donator–Akzeptor) und die Überlappungsintegrale nicht quantitativ bestimmen, da die theoretisch geforderte quadratische Regression für fastlineare Abhängigkeiten von relativ wenigen Werte-Paaren zu enormen Fehlern führen und die Resultate dadurch wenig sinnvoll erscheinen. Am Beispiel einer Darstellung aller bisher publizierten Jodatom-Komplexe wurde gezeigt, daß es unmöglich ist, diese theoretischen Überlegungen gleichzeitig auf verschiedene Verbindungsklassen anzuwenden. *Autoreferat*

Kurt H. Gschwind und Urs P. Wild (Laboratorium für physikalische Chemie der ETH Zürich), *Anwendung eines He-Ne-Lasers als Spektroskopielichtquelle in der Blitzlichtphotolyse*

Die Erfassungsgrenze von kurzlebigen Transienten hängt bei kinetischen Messungen mittels der Methode der Blitzlichtspektroskopie hauptsächlich vom Verhältnis von Meßlicht zu Streulicht ab. Gegenüber dem Einsatz konventioneller Lichtquellen läßt sich bei der Verwendung von Lasern als Spektroskopielichtquelle der Streulichtanteil durch geometrische Abschirmung stark reduzieren. Überdies kann infolge der Monochromasie des Laserlichtes der Eintrittsspalt des Monochromators sehr klein gewählt werden, wodurch nur ein kleiner Ausschnitt des Streulichtspektrums Störeffekte erzeugen kann.

Grundbedingung für den Einsatz von Lasern ist eine sehr gute Stabilität der Aufstellung. Mechanische Erschütterungen dürfen nicht auf das Detektorsystem übertragen werden. Schon kleine mechanische Schwingungen des Lasers erzeugen durch den Lichtzeigereffekt relativ große Schwankungen des Lichtbündels auf dem Eintrittsspalt des Monochromators. Weiter können direkte mikrophonische Effekte der Detektorelektronik Störsignale erzeugen. Eine Modifikation der Blitzlichtapparatur «flash III»[1,2] erwies sich als erforderlich (Abb. 1):

[1] M. Vallotton und U. P. Wild, Publikation in Vorbereitung.
[2] U. P. Wild und Hs. H. Günthard, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 1061.



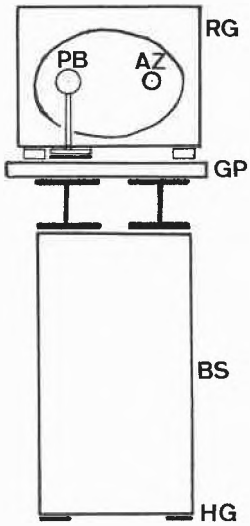


Abb. 1. Blockschema und Querschnitt der Blitzlichtapparatur

Es wurde eine Aufstellung gewählt, bei der über drei in äquidistanten Abständen in gerader Linie aufgestellte, massive Betonsockel *BS* von etwa 45 cm Durchmesser und 0,8 m Höhe zwei parallele, massive Doppel-T-Träger gelegt und mit den Sockeln verschraubt wurden. Auf die beiden Doppel-T wurden die Grundplatten *GP* (3 cm dickes Al) für die Lichtquelle *LA*, Reflektorgehäuse *RG* mit Photoblitzröhre *PB* und für das Detektorsystem geschraubt. Die optische Bank sowie die Blitzröhre *PB* wurden durch eine 1 mm dicke Gummischicht *HG* vom Rest der Apparatur entkoppelt, ebenso die drei Betonsockel mit 1 cm dicken Hartgummiplatten vom Fußboden getrennt.

Nach dem Austritt aus der Absorptionszelle *AZ* wurde der kreisförmige Querschnitt des Laserstrahls in einem Faseroptik-Querschnittwandler *FO* mit einer runden Eintrittsöffnung (Durchmesser 2 mm) und einer rechteckigen Austrittsöffnung ($0{,}3 \times 20\ mm^2$) in eine für die Ausleuchtung des Monochromatorspaltes geeignete Form gebracht. Das den Monochromator durchtretende Licht wurde mit einem Photomultiplier *PM* und daran angeschlossenen Kathodenstrahloszillograph *KO* registriert und der Bildschirm für die Auswertung photographiert.

Eine Testaufnahme (Abb. 2) von 10^{-5} M Bixanthylen in einer 80 cm langen Quarzzelle von 20 mm Durchmesser zeigt die Grenzen der Zeitauflösung.

Der durch den Photoblitz erzeugte, photochrome Zustand[3] von Bixanthylen besitzt bei etwa 620 nm eine breite Absorptionsbande und ist deshalb sehr geeignet, das vom He-Ne-Laser emittierte Licht der Wellenlänge 632,8 nm zu absorbieren. Der Zerfall des photochromen Zustandes ist in der mittleren Kurve sichtbar. Nach etwa 200 μs hat die Intensität des durchstrahlenden Laser-Lichtes den Wert 100%, dargestellt in der untersten Kurve, wieder erreicht. Die oberste Kurve stellt die 0%-Linie (vollständige Absorption) dar, überlagert vom Streulicht.

[3] R. Lorenz, U. P. Wild und J. R. Huber, *Photochem. & Photobiol. 10* (1969) 233.

Durch Subtraktion dieser Streulichtintensität vom Signal des Zerfalles kann somit eine Zeitauflösung von 15 μs erreicht werden!

Der Einsatz von Lasern als Spektroskopielichtquelle vermag gegenüber konventionellen Lichtquellen die zeitliche Auflösung wesentlich zu steigern. Dank dem ständig zunehmenden Angebot kommerziell erhältlicher Laser-Geräte steht eine immer größere Anzahl Wellenlängen zur Verfügung (z. B. He-Ne-Laser: 632,8 nm; Ar-Laser: 514,5, 488,0, 496,5, 476,5 und 501,7 nm), die durch Verwendung von Frequenzverdopplern noch vergrößert wird. Es ist somit zu erwarten, daß die Verwendung von Lasern in der Blitzlichtphotolyse eine zunehmende Bedeutung erlangen wird.

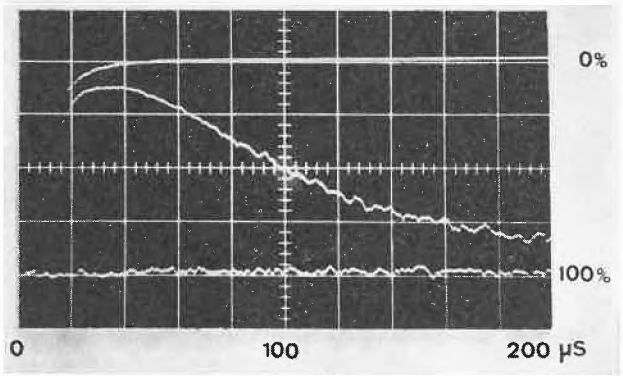


Abb. 2. Zerfall des photochromen Zustandes von Bixanthylen. $c = 10^{-5}$ Mol/l in Cyclohexan, 25 °C, 632,8 nm; Lichtintensität *versus* Zeit

Autoreferat

A. Höhener (Institut für Physikalische Chemie der ETH Zürich), ESR-*Spektrum von N-Methylindol*

In vielen biologisch bedeutsamen Verbindungen kommt das Kerngerüst des Indols vor (Tryptophan, Indolalkaloide). Eine Information über die Elektronenstruktur des einfach besetzten Orbitals eines Radikals läßt sich aus ESR-Messungen gewinnen. Dazu können mit der McConnell-Beziehung experimentelle Größen mit aus MO-Rechnungen erhaltenen Daten (Spindichte) verglichen und es kann die Güte der berechneten Wellenfunktionen getestet werden.

Mit Indol selber ließ sich kein Radikalion herstellen. Das Halbwellenpotential liegt für eine elektrolytische Reduktion zu hoch, und mit Alkalimetallen bildet sich das entsprechende Metallsalz. Das Kation, erzeugt in Schwefelsäure, ergab nur eine breite Linie, ohne Hyperfeinstruktur. Nach Ersetzung des aktiven Wasserstoffs am Stickstoffkern durch eine Methylgruppe konnte in Dimethoxyäthan mit Kalium ein ESR-Signal erhalten werden. Der gebildete Radikal ist unbeständig, und bei Raumtemperatur beginnt nach kurzer Zeit ein brauner Nieder-

schlag auszufallen. Bei Raumtemperatur konnten 16 Linien gleicher Intensität beobachtet werden, was einer Aufspaltung durch 4 inäquivalente Protonen entspricht. Die Linienbreite betrug 1 Gauß. Bei −50°C wurde jede dieser Linien in 14 weitere aufgespalten.

Das isotrope Spektrum eines organischen Radikals wird durch folgenden Spin-Hamilton-Operator beschrieben:

$$\boldsymbol{H} = \beta \mathrm{SgH}_0 + \sum_i \mathrm{S}\, a_i\, I_i$$

(Kern-Zeeman-Term weggelassen) $i = i$-te Kerngruppe

Theoretisch ergeben sich aus diesem Operator beim N-Methylindol $2^6 \cdot 3 \cdot 4 = 768$ Übergänge.

Die Kopplungskonstanten a_i dieses Operators wurden mit Hilfe eines X-Band-Spektrographen bestimmt.

Multiplizität	Kopplungskonsten (in Gauß)	Kern
1 : 1	$a_1 = 6{,}95 \pm 0{,}025$	H
1 : 1	$a_2 = 6{,}05 \pm 0{,}025$	H
1 : 1	$a_3 = 4{,}62 \pm 0{,}025$	H
1 : 1	$a_4 = 3{,}38 \pm 0{,}025$	H
1 : 1 : 1	$a_5 = 0{,}320 \pm 0{,}01$	N
1 : 3 : 3 : 1	$a_6 = 0{,}250 \pm 0{,}01$	CH_3
1 : 1	$a_7 = 0{,}090 \pm 0{,}01$	H

Breite des Spektrums 22,55 G ± 0,05 G
Linienbreite (Tieftemperaturspektrum) 0,070 ± 0,01 G

Die Analyse erfolgte mittels eines Line-Shape-Programms*, wobei das Absorptionssignal und die 1. Ableitung der Absorption aufgezeichnet wurden.

Aus dieser Analyse können auf Grund der Multiplizität nur die Kopplungen am Stickstoff und der Methylgruppe eindeutig zugeordnet werden. Aus den Spindichten einer LCAO-MO-SCF-PPP mittels der McConnell-Beziehung berechnete Kopplungskonstanten zeigten beträchtliche Abweichungen von den experimentellen Größen, so daß keine weitere Zuordnung möglich war. Zu diesem Zweck müßte das Molekül partiell deuteriert werden. An der Messung auffallend ist die große Differenz zwischen den Kopplungskonstanten a_4 und a_7, was bedeutet, daß die Spindichte an einem Ring stark variiert.

* Z. Haniotis, Dissertation ETH Zürich, Nr. 4052 (1967).

Autoreferat

P. Schindler, H. Gamsjäger und W. Riesen (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), *Thermodynamische Grundlagen der Dolomitbildung*

Dolomit tritt in der Natur in mächtigen Lagerstätten auf und zeigt unter normalen Umweltbedingungen keine Tendenz, sich in andere feste Phasen umzuwandeln. Trotz umfangreicher Versuche ist es aber bisher nicht gelungen, Dolomit unter eben diesen Bedingungen im Labor zu synthetisieren. Es schien uns wünschenswert, abzuklären, ob dieses Verhalten auf thermodynamische oder auf kinetische Ursachen zurückzuführen sei. Zu diesem Zweck wurden die Löslichkeitskonstanten von $CaCO_3$ (Calcit), $MgCO_3$ (Magnesit), $MgCO_3 \cdot 3\,H_2O$ (Nesquehonit), $Mg_4(OH)_2(CO_3)_3 \cdot 3\,H_2O$ (Hydromagnesit) und $CaMg(CO_3)_2$ (Dolomit) in Lösungen der konstanten molalen Ionenstärke 3 bei 25° und (teilweise) bei 50° untersucht. Mit Hilfe von geeigneten Kreisprozessen ergaben sich Informationen, die von der speziellen Natur des gewählten Ionenmediums unabhängig sind (Tabelle 1).

Zunächst wurde im Widerspruch zu Langmuir[1] gefunden, daß $MgCO_3 \cdot 3\,H_2O$ instabil ist gegenüber dem wasserfreien Carbonat. Auch $Mg_4(OH)_2(CO_3)_3 \cdot 3\,H_2O$ erwies sich bei 25° als instabil, und zwar sowohl in bezug auf $Mg(OH)_2$ (Brucit) und Magnesit als auch im Hinblick auf einen Zerfall in Brucit und Nesquehonit. Schließlich ist Dolomit stabiler als eine Mischung von Calcit und Magnesit, womit feststeht, daß er bei Normaldruck und Raumtemperatur ein außerordentlich breites Stabilitätsgebiet aufweist. Die Schwierigkeiten, denen man bei der Präparation von Dolomit begegnet, sind also kinetischer Art. Es wird angenommen, daß die Dehydratation des Magnesiumions den hemmenden Faktor bildet.

[1] D. Langmuir, *J. Geol. 73* (1965) 746.

Autoreferat

H. Gamsjäger (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), *Zur Thermodynamik der Metallcarbonate; potentiometrische Untersuchung der Löslichkeit von $MnCO_3$ (Rhodochrosit)* (erscheint in *Helv. Chim. Acta*).

H. U. Güdel, P. Fischer und A. Ludi (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), *Neutronenbeugung an $D_3Co(CN)_6$; eine Struktur mit einer kurzen Wasserstoffbrücke* (kein Manuskript eingegangen).

M. Rüegg und A. Ludi (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), *Struktur und Spektren von $[Ni(en)_2][Pd(CN)_4]$ und analogen Doppelkomplexen* (kein Manuskript eingegangen).

M. Guillemin, Ch. G. Boissonnas et J.-G. Fernandez-Garcia (Université de Neuchâtel), *Effet de l'argent colloïdal sur la diffusion des ions argent dans le chlorure d'argent* (als Kurze Mitteilung in *Chimia 23* [1969] 409 veröffentlicht).

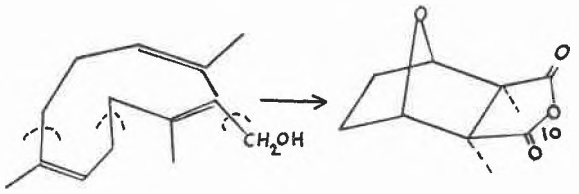
H. Wyler (Université de Lausanne), *Cyclodopa und das Melaninproblem* (kein Manuskript eingegangen).

Tabelle 1. Relative Stabilität der festen Phasen des quaternären Systems $Ca^{2+} - Mg^{2+} - CO_2 - H_2O$

Reaktion		$\Delta G_{298,2°}$ (kcal/Mol)	$\Delta H_{298,2°}$ (kcal/Mol)	$\Delta S_{298,2°}$ (cal/Grad · Mol)
$MgCO_3 \cdot 3\,H_2O_{(s)}$	$\rightarrow$ $MgCO_{3\,(s)} + 3\,H_2O_{(l)}$	$-4{,}99 \pm 0{,}05$	$6{,}1_8 \pm 1{,}0_0$	$37{,}_5 \pm 3{,}_3$
$Mg_4(OH)_2(CO_3)_3 \cdot 3\,H_2O_{(s)}$	$\rightarrow$ $Mg(OH)_{2\,(s)} + 3\,MgCO_{3\,(s)} + 3\,H_2O_{(l)}$	$-7{,}30 \pm 0{,}29$		
$Mg_4(OH)_2(CO_3)_3 \cdot 3\,H_2O_{(s)}$	$\rightarrow$ $Mg(OH)_{2\,(s)} + 2\,MgCO_{3\,(s)} + MgCO_3 \cdot 3\,H_2O_{(s)}$	$-2{,}31 \pm 0{,}28$		
$CaCO_{3\,(s)} + MgCO_{3\,(s)}$	$\rightarrow$ $CaMg(CO_3)_{2\,(s)}$	$-2{,}11 \pm 0{,}06$	$-3{,}06 \pm 1{,}3_6$	$-3{,}_1 \pm 4{,}_5$

CH. SCHLATTER und A. DÜRSTELER-MEIER (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Zur Biosynthese des Käferinhaltsstoffes Cantharidin*

Nachdem wir auf Grund früherer Experimente vermuten konnten, daß 3 Isopreneinheiten in den vom Käfer *Lytta vesicatoria* L. gebildeten C_{10}-Körper Cantharidin eingebaut werden, applizierten wir nun zur Klärung dieser Hypothese weitere, an verschiedenen Stellen markierte Vorläufer. Sämtliche erhaltenen Befunde stützen die Annahme, daß Farnesol der biogenetische Vorläufer von Cantharidin ist.



Farnesol Cantharidin

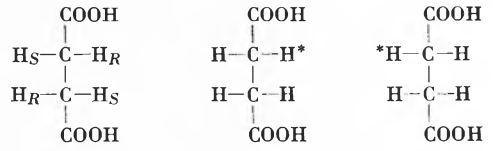
Vorläufer	Erwartet in Cantharidin	Resultat
$^{14}C(1)$-Farnesol	Kein Radioaktivitätseinbau	Einbau um etwa Faktor 100 geringer als bei $^{14}C(2)$-Farnesol
$^{14}C(2)$-Farnesol	Gesamte Aktivität in C(10)	> 85% der Totalaktivität in C(10)
$^{14}C(2)$-Geraniol	Kein Einbau	Einbau um etwa Faktor 100 geringer als bei $^{14}C(7)$-Geraniol und $^{14}C(2)$-Farnesol
T(4R)–$^{14}C(2)$-Mevalonat, $T/^{14}C = 34{,}1$	$\leqslant 11{,}4$	10,8
T(5)–$^{14}C(2)$-Mevalonat, $T/^{14}C = 43$	14,3	14,8
T(2)–$^{14}C(2)$-Mevalonat, $T/^{14}C = 14{,}1$	$\leqslant 7{,}05$	7,0

Autoreferat

W. P. ZEYLEMAKER, C. VEEGER, F. KUNZ, J. RÉTEY und D. ARIGONI (Laboratorium für Biochemie der Universität von Amsterdam, Biochemisches Institut der Universität für Agrikultur, Wageningen [Holland], und Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Chiralitätsbestimmung bei spezifisch tritierten Bernsteinsäuren*

Spezifisch deuterierte chirale Bernsteinsäuren sind vielfach in Studien über den sterischen Verlauf enzymatischer Reaktionen mit Erfolg verwendet worden[1]. Ihre Charakterisierung erfolgt durch Aufnahme der ORD-Kurven[2]. Die Verwendung von entsprechend tritierten Bernsteinsäuren würde den Vorteil bieten, daß man die aus enzymatischen Reaktionen erhaltenen, stereospezifisch markierten Substanzen nach Bedarf mit inaktivem Träger verdünnen kann. Da chiroptische Methoden für die Charakterisierung solcher Proben wegen der hohen Verdünnung der tritierten Molekeln nicht in Frage kommen, wurde ein Enzym als stereochemischer Analysator ins Auge gefaßt.

Sukzinat-Dehydrogenase katalysiert die Oxydation von Bernsteinsäure zu Fumarsäure durch Abspaltung eines der äquivalenten Paare von H_R- und H_S-Atomen[3] (vgl. **1**).



Durch massenspektroskopische Analyse der sich aus der enzymatischen Oxydation von (*R*)- bzw. (*S*)-[$^2H_1$]-Bernsteinsäuren, **2** und **4**, ableitenden Fumarsäuren wurde kürzlich gezeigt[4], daß die Lösung der C–D-Bindung im ersten Fall mit einem Isotopieeffekt von 5,3, im zweiten Fall mit einem solchen von 1,35 gekoppelt ist. Für die entsprechenden [^{3}H]-Bernsteinsäuren, **3** und **5**, sind nach der Beziehung VON SWAIN *et al.*[5] Isotopieeffekte von 12 bzw. 1,5 zu erwarten.

Im praktischen Fall wird die Situation dadurch kompliziert, daß infolge der hohen Verdünnung der radioaktiven Molekeln die Anreicherung von Tritium in den gebildeten Fumarsäuren, die sich aus der intramolekularen Kompetition ergibt, über eine breite Spanne des Umsatzes weitgehend durch den entgegenwirkenden Effekt der intermolekularen Kompetition ausgeglichen wird. Dies gilt sowohl für die Produkte aus **3** wie für diejenigen aus **5**. Hingegen läßt sich die stete und je nach Konfiguration in verschiedenem Maße stattfindende Anreicherung von Radioaktivität in der nach der Oxydation verbleibenden Bernsteinsäure leicht zur Charakterisierung von chiralen [$^3H_1$]-Bernsteinsäuren heranziehen. So fand man z. B. nach 70% Umsatz folgende Werte für die Anreicherung: (*R*)-[$^3H_1$]-Bernsteinsäure 173%, (*RS*)-[$^3H_1$]-Bernsteinsäure 144% und (*S*)-[$^3H_1$]-Bernsteinsäure 118%.

[3] Zur Bezeichnung der zwei sterisch nicht identischen H-Atome vgl. H. WEBER, J. SEIBL und D. ARIGONI, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 741; K. R. HANSON, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 2731.

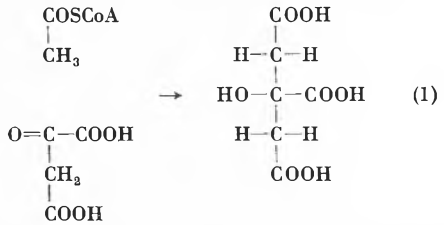
[4] J. RÉTEY, J. SEIBL, D. ARIGONI, J. W. CORNFORTH, G. RYBACK, W. P. ZEYLEMAKER und C. VEEGER, *Europ. J. Biochem.* (eingereicht zur Veröffentlichung).

[5] C. G. SWAIN, E. C. STIVERS, J. F. REUWER und L. SCHAAD, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 5885.

Autoreferat

J. RÉTEY, J. LÜTHY und D. ARIGONI (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Das Schicksal chiral markierter Essigsäuren im Citronensäure-Zyklus*

Die Citrat-Synthase aus Schweineherz katalysiert die Bildung von Citronensäure aus Acetyl-CoA und Oxalacetat (Gl. 1). Die Zugänglichkeit von chiral markierten Essigsäuren[1] eröffnet einen neuen Weg zur Untersuchung des sterischen Verlaufs dieser Reaktion.



(1)

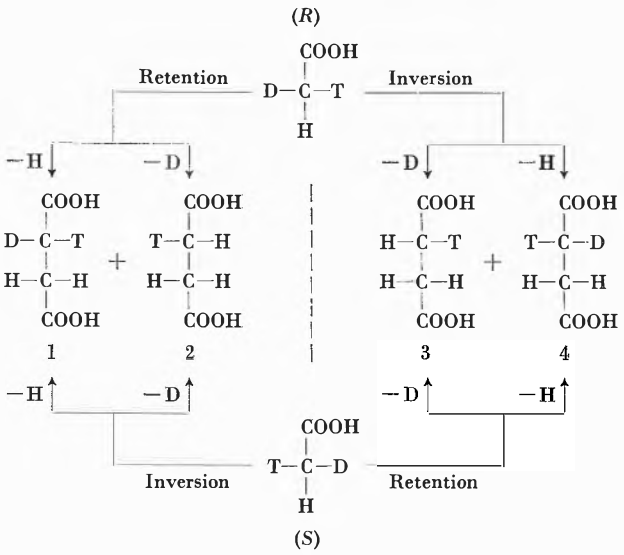
[1] J. W. CORNFORTH, J. W. REDMOND, H. EGGERER, W. BUCKEL und CH. GUTSCHOW, *Nature 221* (1969) 1212; J. LÜTHY, J. RÉTEY und D. ARIGONI, *Nature 221* (1969) 1213.

[1] Für Übersichtsreferat vgl. D. ARIGONI und E. L. ELIEL, in *Topics in Stereochemistry* (Ed. E. L. ELIEL und N. L. ALLINGER) *4* (1969) 127.

[2] J. W. CORNFORTH, G. RYBACK, G. POPJÁK, C. DONNINGER und G. SCHROEPFER, *Biochem. Biophys. Res. Comm. 9* (1962) 371.

Zur Lösung des Problems erweist es sich als notwenig, eine genaue Verteilung der Wasserstoffisotopen in jener Methylengruppe der Citronensäure zu ermitteln, die aus der Methylgruppe des Acetyl-CoA stammt. Aconitase, ein Enzym, welches unter Einhaltung einer strengen Stereospezifität Citrat mit *cis*-Aconitat und Isocitrat zu equilibrieren vermag, beansprucht leider den «falschen», aus Oxalacetat stammenden pro-*R*[2]-Ast von Citronsäure[3]. Es wurden deshalb die aus (*R*)- bzw. (*S*)-[^{2}H,^{3}H]-Acetyl-CoA erhaltenen Proben von Citrat durch weitere enzymatische Schritte des Citronensäure-Zyklus zu Bernsteinsäuren abgebaut, in denen die kritische Methylengruppe unberührt geblieben ist. Die sterischen Beziehungen, die man je nach Ausgangsmaterial und Stereochemie des Kondensationsschrittes zu erwarten hat, gehen aus dem Schema I hervor.

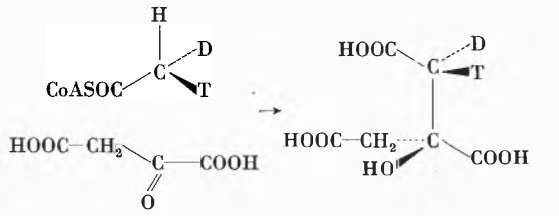
Schema I



Die erhaltenen Bernsteinsäuren wurden in Anlehnung an die früher ausgearbeitete Methode[4] analysiert. Das Präparat aus (*R*)-[^{2}H$_1$,^{3}H$_1$]-Acetyl-CoA gab nach 70% Umsatz mit Sukzinat-Dehydrogenase *(trans*-Abspaltung) eine Probe von Fumarsäure, welche lediglich 32,6% des ursprünglichen Tritiumgehaltes aufwies. Bei Einsatz von (*S*)-[^{2}H$_1$,^{3}H$_1$]-Acetyl-CoA betrug der entsprechende Wert 49,4%.

Von den Spezies **1**–**4** (vgl. Schema I) ist **4** die einzige, welche bei der Oxydation bedeutend mehr als die Hälfte ihres Tritiumgehaltes verlieren kann. Dies beruht auf der Tatsache, daß in **4** die Abspaltung des D–H-Paares mit einem Isotopieeffekt von 5,3[5] behaftet ist, jene des H–T-Paares mit einem solchen von 1,5[4], so daß k_{H-T}/k_{D-H} 3,5 beträgt. Die erhaltenen Resultate zeigen deshalb, daß die Bernsteinsäure aus (*R*)-[^{2}H$_1$,^{3}H$_1$]-Acetat, nicht aber jene aus (*S*)-[^{2}H$_1$,^{3}H$_1$]-Acetat, einen Überschuß an Spezies **4** enthält. Daraus folgt, daß die aldolartige Kondensation von Acetyl-CoA mit Oxalessigsäure unter Inversion der Konfiguration an der Methylgruppe stattfindet (vgl. Schema II) und daß der vorangehende, geschwindigkeitslimitierende Enolisierungsschritt einen primären Isotopieeffekt mit $k_H > k_D$ aufweist. Das gewonnene Bild stimmt somit mit dem früher für Malat-Synthase erhaltenen[1] überein.

Schema II

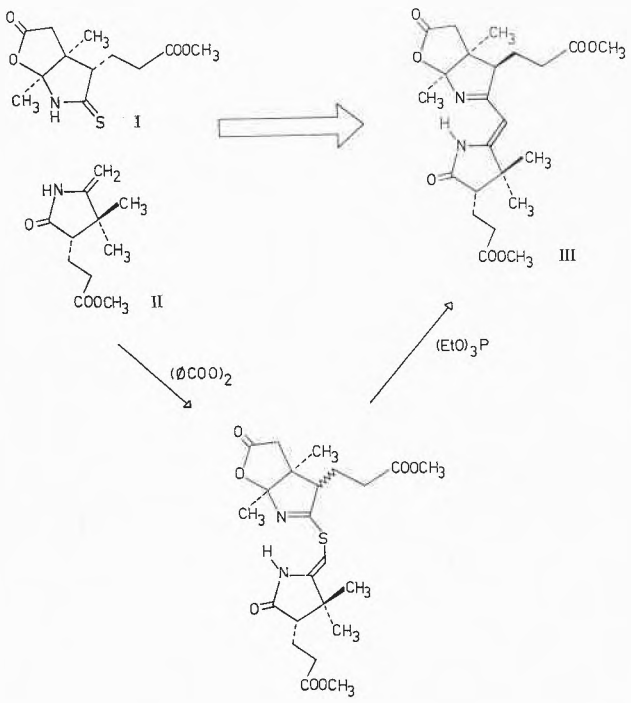


Autoreferat

P. Dubs, E. Götschi, M. Roth und A. Eschenmoser (Organisch-chemisches Laboratorium der ETH Zürich), *Sulfidkontraktion via alkylative Kupplung: eine Methode zur Darstellung potentieller β-Dicarbonylsysteme*

Im Zusammenhang mit Arbeiten zur Synthese des Vitamins B_{12} ist beim Problem der Darstellung des Zwischenprodukts III aus den B/C-Ringvorläufern I und II ein spezifisches Verfahren zum Aufbau des Strukturtyps vinyloger Amidinsysteme entwickelt worden (Methode der Sulfidkontraktion *via* oxidative Kupplung)[1].

Reaktionsschema 1



Im Zuge einer Verallgemeinerung dieses Syntheseprinzips in Richtung auf die Darstellung vinyloger Amide (β-Acylenamine)[2] und β-Dicarbonylverbindungen[3] sind u.a. folgende Erfahrungen gemacht worden:

[2] Zur Nomenklatur vgl. K. R. Hanson, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 2731.

[3] K. R. Hanson und I. A. Rose, *Proc. Nat. Acad. Sci.* USA *50* (1963) 981; H. Weber, Dissertation ETH, Prom.-Nr. 3591 (1965).

[4] W. P. Zeylemaker, C. Veeger, F. Kunz, J. Rétey und D. Arigoni, *Chimia 23* (1969) 33.

[5] J. Rétey, J. Seibl, D. Arigoni, J. W. Cornforth, G. Ryback, W. P. Zeylemaker und C. Veeger, in Vorbereitung.

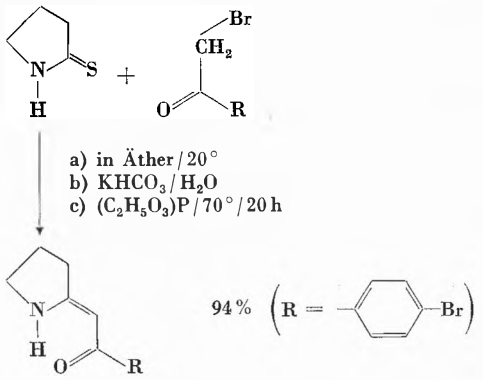
[1] Vgl. Yasuji Yamada, D. Miljokovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Löliger, R. Keese, K. Müller und A. Eschenmoser, *Angew. Chem. 81* (1969) 301 und weitere Literatur daselbst. Vgl. auch R. B. Woodward, *Pure & Appl. Chem. 17* (1968) 519.

[2] P. Dubs, Dissertation ETH, 1969; E. Götschi, Diplomarbeit ETH, 1968.

[3] M. Roth, Dissertation ETH (noch nicht erschienen).

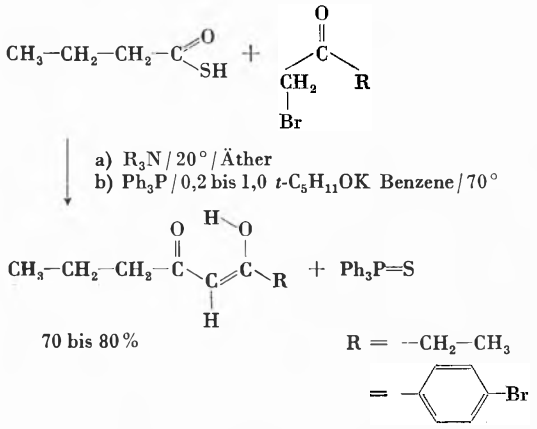
a) Zyklische, sekundäre Thiolactame lassen sich mit Brommethyl-ketonen am Schwefel bekanntlich sehr leicht alkylieren. Erhitzt man die dabei entstehenden, neutralen Thioiminoester-Derivate mit thiophilen Phosphorverbindungen (z.B. Triphenylphosphin) und, falls notwendig, in Gegenwart katalytischer Mengen einer enolisierenden Base, so entstehen entsprechende vinyloge Amide in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten. Die Reaktion gelingt ebenfalls mit Brom-essigsäureestern und – unter besonders milden Bedingungen – mit Brommalonsäureestern.

Beispiel: Reaktionsschema 2



b) Aus Thiocarbonsäuren und Brom-methyl-ketonen quantitativ zugängliche Thioester-Derivate ergeben beim Erwärmen in Benzol in Gegenwart von Triphenylphosphin und einer Base die entsprechenden β-Diketone (bzw. deren Enolate) neben Triphenylphosphin-sulfid. Diese Reaktion dürfte eine allgemeine Methode zur strukturspezifischen Darstellung unsymmetrischer, enolisierbarer β-Dicarbonylsysteme darstellen.

Beispiel: Reaktionsschema 3



Als hypothetische Zwischenprodukte dieser Reaktionsfolgen treten vermutlich die entsprechenden Episulfid-Derivate auf, welche den Schwefel an das Thiophil abgeben. Gemäß der Bildungsweise der intermediären (isolierbaren) Thio-iminoester- bzw. Thioester-Zwischenprodukte bei den Umsetzungen des Typs a) und b) nennen wir diese Version des Verfahrens Sulfidkontraktion *via alkylative* Kupplung. *Autoreferat*

A. Yogev, J. Heller und A. S. Dreiding (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Bishomoquinone* (als Kurze Mitteilung in *Chimia 23* [1969] 411 veröffentlicht).

H. Wagner (Sandoz AG, Basel), *Strukturaufklärung der Metaboliten von IIS 592 (Tavegyl) nach Verabreichung an Ratten* (kein Manuskript eingegangen).

H. Weber und C. Weissmann (Institut für Molekularbiologie der Universität Zürich), *Zu den terminalen Sequenzen der Ribonukleinsäure des Bakteriophagen Qβ*

Die Replikation der Ribonukleinsäure des Coliphagen Qβ erfolgt über die Synthese eines Komplementär-Strangs («Minus-Strang»), der als Matrize für die Herstellung der viralen RNS («Plus-Strang») dient[1]. Untersuchungen zum 5′-Ende der Plus- und der Minus-Strang-RNS[2,3] haben ergeben, daß dieses in beiden Fällen aus der Gruppierung: pppGp ... besteht, was in Anbetracht der Watson-Crick-Beziehung zwischen Plus- und Minus-Strang für den 3′-Terminus bei beiden Strängen Cytidin vermuten ließe. Die experimentelle Bestimmung der 3′-Endgruppen erfolgte durch Perjodat-Oxidation der vicinalen Diol-Gruppierung des terminalen Nukleosids und anschließende Reduktion des gebildeten Dialdehyds mit tritiiertem Kaliumborhydrid. Nach alkalischer Hydrolyse der auf diese Weise endgruppenmarkierten RNS kann die Endgruppe als tritiummarkiertes Nukleosid-Derivat isoliert und bestimmt werden. Sowohl für den Plus-[4] als für den Minus-Strang wurde nach dieser Methode vorwiegend Adenosin als Endgruppe gefunden. Auch die *in vitro* mit Hilfe des hochgereinigten Replikations-Enzyms hergestellte Qβ-RNS trägt vorwiegend Adenosin an ihrem 3′-Ende. Dagegen gelingt es nicht, einer RNS, bei welcher das 3′-terminale Nukleotid durch chemische Methoden (Perjodat-Oxidation, gefolgt durch amin-katalysierte Elimination des Nukleosidrests, anschließend Behandlung mit Phosphatase) entfernt worden ist und die noch volle biologische Aktivität aufweist, einen Adenosinrest mit Hilfe des Replikations-Enzyms wiederanzuhängen. Der Schluß liegt nahe, daß das terminale Nukleotid nur im Zuge der Synthese eines RNS-Strangs, eventuell als Teil eines Terminationsmechanismus, angefügt werden kann.

[1] Siehe z.B. C. Weissmann *et al.*, *Cold Spring Harbor Symposium on Quantitative Biology 33* (1968) 83.
[2] A. K. Banerjee *et al.*, *Proc. Nat. Acad. Sci. 57* (1967) 986.
[3] R. de Wachter und W. Fiers, *Nature 221* (1969) 233.
[4] Nach einer andern Methode ausgeführte Untersuchungen von J. E. Dahlberg, *Nature 220* (1968) 548, führten zum selben Resultat.

Autoreferat

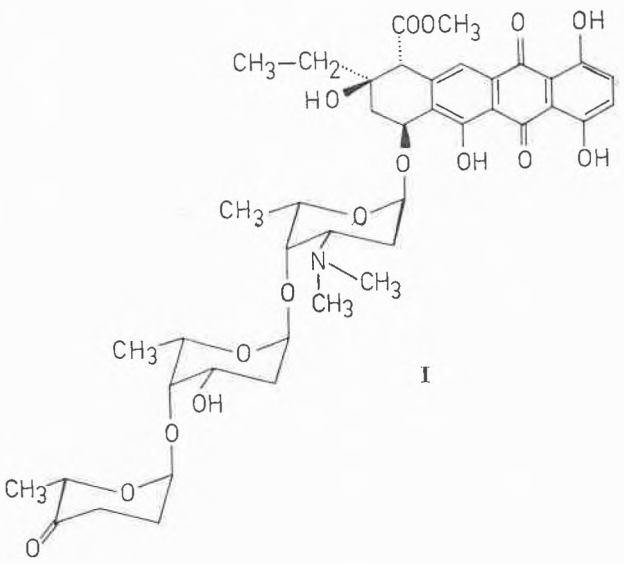
A. Löffler, R. D. Pratt, J. Pucknat, G. Gelbard et A. S. Dreiding (Institut de Chimie organique, Université de Zurich), *Préparation des α-méthylène butyrolactones par réaction de Réformatsky; synthèse de l'acide protolichestérinique* (als Kurze Mitteilung in *Chimia 23* [1969] 413 veröffentlicht).

W. Keller-Schierlein und W. Richle (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Neuartige Zucker aus Anthracyclin-Antibiotika*

Cinerubin A[1], ein tief rot gefärbtes Antibiotikum der Anthracyclin-Reihe[2], besitzt die Summenformel $C_{42}H_{53}O_{16}N$ und gibt bei der Hydrolyse mit verd. Salzsäure ε-Pyrromycinon[3] als Aglykon sowie die Zuckerderivate L-Rhodosamin[4] und 2-Desoxy-L-fucose. Der verbleibende Rest $C_6H_9O_3$ konnte zunächst nicht in Form eines Abbauproduktes gefaßt werden. Unter sehr

[1] L. Ettlinger, E. Gäumann, R. Hütter, W. Keller-Schierlein, F. Kradolfer, L. Neipp, V. Prelog, P. Reusser und H. Zähner, *Chem. Ber. 92* (1959) 1867.
[2] H. Brockmann, *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe* (Ed. L. Zechmeister) *21* (1963) 121.
[3] H. Brockmann, H. Brockmann jr., J. J. Gordon, W. Keller-Schierlein, W. Lenk, W. D. Ollis, V. Prelog und I. O. Sutherland, *Tetrahedron Letters 1960*, 8, 25; H. Brockmann, H. Brockmann jr. und J. Niemeyer, *Tetrahedron Letters 1968*, 4719.
[4] H. Brockmann, E. Spohler und T. Waehneldt, *Chem. Ber. 96* (1963) 2925.

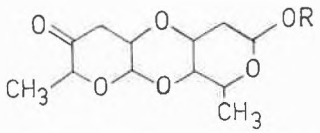
milden Bedingungen (HCl in Aceton, 20°) ließ sich die Hydrolyse (bzw. Methanolyse) so leiten, daß nur eine Glykosidbindung gespalten wurde. Es bildeten sich das Pyromycin (aus je einem Mol Aglykon und Rhodosamin bestehend) und ein Disaccharid $C_{12}H_{20}O_6$, welches bei der Methanolyse in der Wärme α-Methyl-2-desoxy-L-fucosid lieferte. Aus den NMR-Spektren des Disaccharids und mehrerer seiner Derivate ergab sich die Konstitution des Disaccharids aus einem Molekül 2-Desoxy-L-fucose und einem Mol Cinerulose A (2,3,6-Tridesoxy-4-hexulose). NMR-Doppelresonanz-Experimente halfen wesentlich mit, die Lage der einzelnen Substituenten festzulegen.



I

Durch Reduktion des Disaccharids mit Lithiumaluminiumhydrid und Hydrolyse zu L-Amicetose[5] (L-erythro-2,3,6-Tridesoxyaldohexose) wurde die Konstitution der Cinerulose A bestätigt und ihre Zugehörigkeit zur L-Reihe festgelegt.

Bei der katalytischen Hydrogenolyse von Cinerubin A wurden das 7-Desoxy-ε-pyrromycinon sowie ein Trisaccharid aus Rhodosamin, 2-Desoxyfucose und Cinerulose A erhalten, woraus sich für das Cinerubin A die Struktur I ergibt.



IIa R = H IIb R = CH_3

Das Cinerubin B[1] gab bei der milden sauren Hydrolyse oder Methanolyse ebenfalls Pyrromycin neben einem Anhydrodisaccharid $C_{12}H_{18}O_6$ (IIa) bzw. dessen Methylglykosid (IIb), die bei der energischen Methanolyse ebenfalls ein Mol Methyl-2-desoxy-L-fucosid lieferten. Die Anwesenheit einer Ketogruppe in den Abbauprodukten II ergab sich aus den IR-Absorptionsspektren sowie deren Reduktion zu einer Hydroxylgruppe. Der zusätzliche Dioxanring folgt aus der Summenformel, der Anwesenheit einer einzigen acetylierbaren Hydroxylgruppe im Abbauprodukt IIa und aus dem Fehlen einer solchen in IIb. Die Lage der einzelnen Sauerstoffunktionen ergab sich aus den NMR-Spektren und aus NMR-Doppelresonanz-Experimenten.

[5] C. L. Stevens, P. Blumbergs und D. L. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.* *86* (1964) 3592.

4-Hexulosen waren in der Natur bisher unbekannt. Hingegen sind sie von Grisebach[6] als hypothetische Zwischenprodukte bei der Biogenese verzweigter Zucker vom Typus der Mycarose postuliert worden.

[6] H. Grisebach, *Biosynthetic Patterns in Microorganisms and Higher Plants* (E. R. Squibb Lectures on Chemistry of Microbial Products), John Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1967.

Autoreferat

C. H. Schneider und A. L. de Weck (Universität Bern), *Antigenfunktion und Molekularstruktur* (als Kurze Mitteilung auf Seite 10 veröffentlicht).

W. Eichenberger und E. C. Grob (Chemisches Institut der Universität Bern), *Zur enzymatischen Bildung von Acyl-Steringlykosid in Pflanzen* (die Mitteilung erscheint voraussichtlich zu einem späteren Zeitpunkt in der *Chimia*).

J. P. Seiler und E. C. Grob (Organisch-Chemisches Institut der Universität Bern), *Zur Biochemie der Chlorophyllase* (die Mitteilung erscheint voraussichtlich zu einem späteren Zeitpunkt in der *Chimia*).

A. Zuberbühler (Institut für anorganische Chemie der Universität Basel), *Autoxidation von Cu^I-Komplexen, II: Mechanismus der Autoxidation von Komplexen mit einzähnigen Stickstoffliganden* (als Kurze Mitteilung in *Chimia 23* [1969] 416 veröffentlicht).

A. Zuberbühler und Th. Kaden (Institut für anorganische Chemie der Universität Basel), *Kupferkomplexe von Bisamiden, V: Anlagerung einzähniger Liganden an binukleare Koordinationsverbindungen* (als Kurze Mitteilung in *Chimia 23* [1969] 418 veröffentlicht).

W. Heinzelmann und H. Labhart (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Konzentrationseinflüsse auf die Triplettbevölkerung und Triplettlebensdauer aromatischer Moleküle in Lösung*

Wenn eine Lösung einer absorbierenden Substanz mit periodisch unterbrochenem Licht bestrahlt wird, können sehr kleine Änderungen der optischen Dichte infolge Population der Triplettzustände nachgewiesen werden[1]. Solche Messungen erlauben die Bestimmung von S–T-Übergangswahrscheinlichkeiten und von Triplett-Lebensdauern.

Messungen an 1,2-Benzanthracen und an Pyren in entgastem *n*-Hexan ergaben eine Abnahme sowohl der Triplettlebensdauer als auch der Triplettquantenausbeute mit zunehmender Konzentration (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Triplett-Zerfallskonstanten k_T und Triplett-Quantenausbeuten Φ_T

	c_G (Mol/l)	k_T (s^{-1})	Φ_T
1,2-Benzanthracen	$0{,}9 \cdot 10^{-5}$	$7{,}5 \cdot 10^{2}$	0,79
	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	$1{,}3 \cdot 10^{3}$	0,73
	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}9 \cdot 10^{3}$	0,54
Pyren	$0{,}8 \cdot 10^{-5}$	$5{,}7 \cdot 10^{2}$	0,38
	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$6{,}4 \cdot 10^{2}$	0,26
	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$9{,}0 \cdot 10^{2}$	0,12
	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	$3{,}4 \cdot 10^{3}$	0,08
	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5 \cdot 10^{4}$	0,08

[1] H. Labhart, *Helv. Chim. Acta* *47* (1964) 2279.

Die beobachtete Zerfallskonstante des Triplettzustandes k_T läßt sich darstellen als

$$k_T = k_1 + k_2 \cdot c,$$

wobei k_1 die auf die Konzentration null extrapolierte, durch Phosphoreszenzstrahlung und strahlungslose Desaktivierung erster Ordnung bedingte Zerfallskonstante bedeutet, während k_2 durch Stöße mit gelösten Molekülen im Grundzustand oder eventuell mit Molekülen einer in der gelösten Substanz enthaltenen Verunreinigung bedingt ist. Stöße zwischen zwei Molekülen im Triplettzustand können bei den von uns verwendeten geringen Bestrahlungsintensitäten vernachlässigt werden. Mit diesem Ansatz für k_T können die gemessenen Größen unter Verwendung der in Tabelle 2 aufgeführten Werte für k_1 und k_2 gut dargestellt werden.

Tabelle 2. T-Zerfallskonstanten

	k_1 (s^{-1})	k_2 (l/Mol · s)
Pyren	555	$2{,}8 \cdot 10^5$
Benzanthracen	710	$7{,}0 \cdot 10^5$

Die Abnahme der Triplettquantenausbeute mit zunehmender Konzentration ist möglicherweise auf die Bildung von nur im angeregten Zustand stabilen Dimeren («Excimeren»), wie sie für die von uns untersuchten Kohlenwasserstoffe typisch ist, zurückzuführen. Dies würde bedeuten, daß die Excimeren eine geringere S–T-Übergangswahrscheinlichkeit aufweisen als die entsprechenden Monomeren. Setzt man im Falle des Pyrens den Wert $Ø_T = 0{,}38$ für das reine Monomere und $Ø_T = 0{,}08$ für reine Excimere, so kann die Konzentrationsabhängigkeit aus den bekannten Gleichgewichtskonstanten für die Excimerenbildung in ausgezeichneter Übereinstimmung mit unseren Experimenten berechnet werden.

Ein ähnliches Resultat würde man allerdings auch erhalten, wenn Monomere und Excimere dasselbe $Ø_T$ aufweisen, die Excimeren aber vorwiegend zu Triplett-Excimeren führen würden, welche durch unsere Messungen nicht erfaßt werden. Zur Klärung dieser Fragen werden zur Zeit weitere Versuche, insbesondere Messungen an Polymerisaten, in denen die Bildung von Excimeren weitgehend unterdrückt ist, durchgeführt.

Eingehendere Darstellungen dieser Arbeiten finden sich in Ref. [2] und [3].

[2] W. Heinzelmann, Diss. Universität Zürich 1969.
[3] W. Heinzelmann und H. Labhart, *Chem. Physic. Letters 4* (1969) 20.

Autoreferat

R. Geiger und G. Wagnière (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Berechnungen an Charge-Transfer-Komplexen*

Mulliken[1] hat der Theorie der Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe (EDA) eine quantenmechanische Betrachtung zugrunde gelegt und den Begriff des Charge-Transfer-Übergangs (CT) geprägt. Es wird hier nun versucht, die mehr formale und allgemeine Betrachtung von Mulliken für bestimmte Komplexe mit Hilfe neuerer semiempirischer Verfahren (PPP-Methode) zu ergänzen. Wir betrachten insbesondere die drei Fälle: I) N,N-Dimethylanilin (DMA) mit *s*-Trinitrobenzol (TNB), II) N,N,N′,N′-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin (TMPD) mit *p*-Dinitrobenzol (DNB) und III) N,N,N′,N′-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin (TMPD) mit *s*-Trinitrobenzol (TNB). Die semiempirischen Parameter für die Berechnung der UV-Spektren der Einzelmoleküle sind identisch mit denjenigen einer früheren Untersuchung über substituierte Benzole[2]. Wir nehmen an, daß im Komplex die Benzolkerne von Akzeptor und Donator senkrecht übereinander in einem Abstand von 3,4 Å liegen[3]. Es erweist sich, daß eine ausschließliche Berücksichtigung der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Donator und Akzeptor zu einer nur geringfügigen Verschiebung der Banden der Einzelmoleküle führt. Eine senkrecht zu den Molekülebenen polarisierte, langwellige CT-Bande tritt als Resultat der Berechnung erst dann auf, wenn die Überlappung der π-Systeme in Form von Resonanzintegralen zwischen den Atomen von Donator und Akzeptor berücksichtigt wird. Es scheint aber gerechtfertigt, die Resonanzintegrale zwischen Atomen, welche nicht senkrecht über- bzw. untereinanderliegen, zu vernachlässigen. Der Wert der intermolekularen Resonanzintegrale wurde am Fall I geeicht. Einige Resultate sind in untenstehender Tabelle zusammengestellt.

Sie zeigt eine qualitative Übereinstimmung zwischen Berechnung und Experiment in der Sequenz der CT-Übergangsenergien. Berechnete und gemessene Intensitäten stimmen gut überein.

Tabelle 1. Charge-Transfer-Banden

	PPP-MO		Experimentell	
	$h\nu_{CT}$ [ev]	μ^2 [D^2]	$h\nu_{CT}$ [ev]	ε_{Max} [l/Mol · cm]
DMA-TNB	2,49	16,60	2,53	1489[4]
TMPD-DNB	1,61	1,81	2,10	61[5]
TMPD-TNB	1,36	7,83	2,02	851[5]

[1] R.S. Mulliken, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 600; *ibid. 74* (1952) 811.
[2] H. Labhart und G. Wagnière, *Helv. Chim. Acta 46* (1963) 1314.
[3] G. Briegleb, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*, Springer-Verlag, 1961, S. 175.
[4] S.D. Ross und M.M. Labes, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 76.
[5] R. Foster und T.J. Thomson, *Trans. Faraday Soc. 59* (1963) 2287.

Autoreferat

W. Hug und G. Wagnière (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Die Berechnung der optischen Aktivität mit semiempirischen Wellenfunktionen*

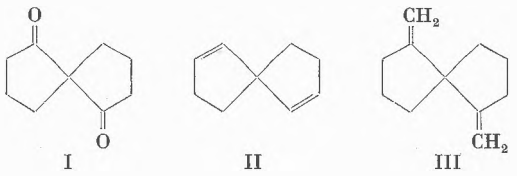
Quantenchemische Berechnungen sollten eine möglichst eingehende Deutung von ORD- und CD-Spektren ermöglichen. Der Beitrag eines elektronischen Übergangs $a \rightarrow b$ zur optischen Aktivität wird bekanntlich für ein Molekül in Lösung oder Gasphase durch den Imaginärteil des Skalarproduktes von elektrischem Dipol-Übergangsmoment und magnetischem Dipol-Übergangsmoment, der sogenannten Rotationsstärke R_{ab}, gegeben[1]:

$$R_{ab} = Im \left\{ \langle a|\vec{R}|b\rangle \, \langle b|\vec{M}|a\rangle \right\}.$$

Diese Größe läßt sich mit Hilfe der Wellenfunktionen des Moleküls berechnen. Zur Ermittlung der Wellenfunktionen des Grundzustandes a und der angeregten Zustände b_1, b_2, beispielsweise nach der MO-Methode, sind bei großen Molekülen praktisch nur semiempirische Verfahren gangbar. In bisherigen Arbeiten mit der MO-Methode[2] wurden bei der Berechnung der Rotationsstärke als zusätzliche Näherungen interatomare Beiträge zu den Übergangsmomenten meistens vernachlässigt. In der vorliegenden Arbeit werden diese interatomaren Beiträge für eine AO-Basis von 1*s*-, 2*s*-, 2*p*-Slater-Orbitalen exakt berechnet.

[1] Siehe u.a.: L. Rosenfeld, *Z. Physik 52* (1928) 161; E.U. Condon, *Rev. Mod. Physics 9* (1937) 432.
[2] Y.H. Pao und D.P. Santry, *J. Amer Chem. Soc. 88* (1966) 4157.

Als Beispiel wird die optische Aktivität einiger Spiro-Verbindungen diskutiert: Das von GERLACH[3] synthetisierte (5S)-Spiro[4,4]nonan-1,6-dion, der noch nicht in optisch aktiver Form vorliegende Kohlenwasserstoff (5S)-Spiro[4,4]nonan-1,6-dien und die verwandte, aber noch hypothetische Verbindung (5S)-1,6-Dimethylenspiro[4,4]nonan.



I II III

Als Wellenfunktionen dienen vorerst einfache «extended Hükkel»-(EH)-Molekülorbitale. Zwischen berechneten Rotationsstärken und dem experimentellen CD-Spektrum von I besteht für die 3 Banden im 300-mμ-Bereich qualitative Übereinstimmung: Der langwelligste Cotton-Effekt ist negativ und relativ stark. Er wird unmittelbar gefolgt von einem schwächeren positiven und einem sehr schwachen negativen Cotton-Effekt. Die energetische Sequenz der beiden letztgenannten Übergänge wird durch die EH-Rechnung jedoch nicht richtig wiedergegeben. Im Sinne einfacherer Modelle besitzen die beiden langwelligsten Banden von I σ–π^*-(bzw. n–π^*-)-Charakter. Das berechnete UV-Spektrum von II zeigt eine erste Bande bei 280 mμ. Im Gegensatz dazu sollte III keine Absorption über 200 mμ aufweisen. Die Berechnung ergibt, daß die beiden langwelligsten Cotton-Effekte in II schwach positiv sind und energetisch sehr nahe beieinander auftreten. Die beiden langwelligsten Cotton-Effekte in III, ebenfalls dicht aufeinander erscheinend, wären schwach positiv und stark negativ.

[3] H. GERLACH, *Helv. Chim. Acta 51* (1968) 1587.

Autoreferat

Berner Chemische Gesellschaft

24. Oktober 1969

A. RABENAU (Philips Zentrallaboratorium, Aachen), *Hydrothermalsynthesen in sauren Medien als Methode in der präparativen anorganischen Chemie*

Die Kristallzüchtung und Synthese unter hydrothermalen Bedingungen gehört zu den Verfahren, bei denen die Natur Vorbild gewesen ist. Zahlreiche Minerallagerstätten haben sich in Gegenwart von Wasser bei hohen Temperaturen und Drükken gebildet. Zunächst von den Geowissenschaften zur Reproduktion natürlicher Mineralbildung im Laboratorium verwendet, hat das Verfahren zunehmend Eingang in die Festkörperforschung gefunden, angeregt durch die Züchtung von Schwingquarzen während des Zweiten Weltkrieges.

Die unter Normalbedingungen schwerlöslichen Stoffe werden in alkalischem Medium unter Komplexbildung gelöst und im Temperaturgradienten von Stellen höherer Löslichkeit zu Stellen niederer Löslichkeit transportiert. Zum Schutz gegen Korrosion werden die Autoklaven mit Edelmetallen, wie Gold, Silber oder Platin, ausgekleidet.

Während sich die Methode zur Züchtung oxidischer Phasen bewährt hat, lassen sich Metallsulfide wegen der einsetzenden Hydrolyse in der Regel nicht auf diese Weise darstellen. Dies führte zum Einsatz von Halogenwasserstoffsäuren als Lösungsmittel. Dabei setzt die hohe Wasserstoffionenkonzentration die Aktivität der Sulfidionen herab, während gleichzeitig die Bildung von Metallkomplexen durch die Gegenwart von Halogenidionen begünstigt wird.

Das Arbeiten in saurem Medium ermöglicht eine einfache Technik, bei der abgeschmolzene Ampullen aus Quarzglas als

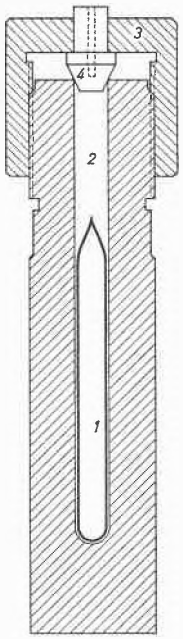


Abb. 1. Versuchsanordnung. Eine mit den Reaktanten gefüllte abgeschmolzene Quarzglasampulle 1 befindet sich in einem Stahlautoklaven. Der Gegendurck einer CO_2-Füllung 2 verhindert das Zerplatzen der Ampulle. 3 Überwurfmutter. 4 Verschlußkegel mit Bohrung für das Thermoelement

Reaktionsgefäße verwendet werden können[1]. Der Gefahr einer Explosion wird durch die Einstellung eines hohen Außendrukkes mit Hilfe von CO_2 – als Trockeneis eingeführt – begegnet (Abb. 1). Besonders wertvoll ist das Verfahren in den Fällen, bei denen das Arbeiten bei verhältnismäßig niederen Temperaturen unumgänglich ist. Beispiele sind die Züchtung von Covellin, CuS und Klockmannit, CuSe (peritektischer Zerfall) sowie von Zinnober, HgS und von CuJ mit Zinkblendestruktur (Modifikationswechsel).

Besonders geeignet erwies sich die Verwendung von Halogenwasserstoffsäuren als Reaktionsmedium zur Darstellung von Chalkogenidhalogeniden. So wurden die in der Literatur bestehenden Unsicherheiten über die Zusammensetzung und Stabilität von Blei(II)-Chalkogenidhalogeniden geklärt: $Pb_7S_2Br_{10}$, $Pb_5S_2J_6$ und Pb_4SeBr_6 konnten als thermodynamisch stabile feste Phasen in den entsprechenden pseudobinären Systemen aus Bleichalkogenid und Bleihalogenid gesichert werden[2].

Vom Kupfer, von dem ternäre Chalkogenidhalogenide bisher nicht bekannt waren, konnten neun Vertreter dargestellt werden: zwei homologe Reihen Tellurverbindungen mit den Zusammensetzungen CuXTe und $CuXTe_2$ (X = Cl, Br, J) und die Selenverbindungen $CuClSe_2$, $CuBrSe_3$ und $CuJSe_3$. Die Beobachtung, daß die entsprechenden Kupfer(I)-halogenide mit Tellur bzw. Selen pseudobinäre Schnitte bilden, sowie der temperaturunabhängige Diamagnetismus weisen auf einwertiges Kupfer in diesen Verbindungen. Vom Gold konnte bisher die Reihe AuXTe (X = Cl, Br, J) erhalten werden. Sie zeigt im Gegensatz zu den Kupferverbindungen metallische Leitfähigkeit.

Über die in solchen Lösungen vorliegenden Komplexe ist wenig bekannt. Bei der Züchtung von Goldkristallen aus salzsauren Lösungen zeigen thermodynamische Berechnungen, daß der unter Normalbedingungen verhältnismäßig stabile Komplex $AuCl_4^-aq$ wahrscheinlich beteiligt ist und den experimentell beobachteten Transport von niederer zu höherer Temperatur zwanglos erklärt.

Einen Beitrag zur Frage der natürlichen Bildung von Goldlagerstätten – der überwiegende Teil primärer Lagerstätten ist

[1] H. RAU und A. RABENAU, *Mater. Res. Bull. 2* (1967) 609.
[2] A. RABENAU und H. RAU, *Z. anorg. allg. Chem. 369* (1969) 295.

hydrothermalen Ursprungs – lieferten Versuche, die zeigten, daß Gold auch in schwach sauren Lösungen von Steinsalz unterhalb von 500 °C und 2000 bar transportierbar ist[3].

[3] A. Rabenau und H. Rau, *Naturwiss. 55* (1968) 336.

Autoreferat

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

6. November 1969

J. P. Galvin (E. I. du Pont de Nemours & Company, Inc., Wilmington, Delaware), *Sensitometric Effects of Iodide Addition to Silver Bromide Emulsions*

Iodide ion is thought to play several roles in silver halide emulsions, e.g., it extends spectral sensitivity, changes grain size and shape, and makes chemical sensitization more effective. It can act as a positive hole trap and can influence development in several ways. Many of these functions are interrelated and the fundamental reasons behind them are not well understood. Other workers have described methods of making monodisperse emulsions, and it was decided to extend their work to iodobromide emulsions having defined grain size and habit. The experiments described here involve the addition of I^- to pure bromide emulsions just before coating. This eliminates differences due to changes in grain size and habit known to occur when I^- is added at the precipitation stage of emulsion making.

Three cubic grained and two tabular grained emulsions were used, and the level of I^- addition varied from fractions of a monolayer to about 20 monolayers surface coverage. The reciprocity behavior of the emulsions was measured over a 10^7 range of intensity. A phenidone/ascorbic acid surface developer was used.

The results are very different for the two types of emulsions. In general, I^- addition sensitizes cubic grained emulsions but desensitizes tabular grained emulsions. For all the cubic grained emulsions, the maximum sensitivity at high intensity corresponds to somewhat less than monolayer coverage. At intermediate intensities the sensitivity is twice that of the primitive at monolayer coverage. At low intensity maximum sensitivity occurs at higher levels of iodide coverage which also increases with grain size. Both tabular grained emulsions are drastically desensitized and at monolayer coverage are about 10 times less sensitive than the primitive when exposed at high intensity. At low intensity the tabular grained emulsions are virtually completely desensitized.

These results can be explained in terms of the effect of I^- on the concentration of interstitial silver ion and also its role as a hole trap. The former predominates at high intensity and the latter becomes more important as intensity is reduced.

C. T. Mumaw (E. I. du Pont de Nemours & Company, Inc., Wilmington, Delaware), *Luminescence Effects of Iodide Addition to Silver Bromide Emulsions*

We have observed the 365 nm-stimulated 77 °K luminescence of coated cubic and tabular AgBr emulsions of well-defined grain size as a function of I^- added after precipitation. The results suggest that I^- in the "monolayer surface coverage" range replaces surface Br^- and increases interstitial silver ion (Ag_i^+) concentrations near the grain surfaces. Larger additions form a separate AgI phase, possibly as new AgI grains. The AgBr luminescence is tentatively attributed to isolated and semi-isolated Ag_i^+. The photographic behavior of the emulsions is reported elsewhere[1].

The orange-red emission of AgBr at 77 °K has been associated with "excess silver",[2] but the ionic structure of the luminescence centers has not been established. The luminescence peak positions and band widths are about the same for all the I^--free emulsions. The emission may thus be due to a single well-defined defect, e.g., a silver ion vacancy or Ag_i^+ in a perfect lattice.

Non-radiative recombination centers may also exist. IR quenching of luminescence and non-linear excitation-emission intensity dependence are possible means of detecting them[3]. Luminescence rise times should relate to the equilibration of all electronic trapping and recombination processes, including those at non-radiative centers. Rise times vary $\sim$ inversely with UV excitation intensity.

Non-radiative recombination centers may form or become more effective during steady UV excitation because luminescence fatigues, as has been observed previously[3,4]. Fatigue should involve diffusion limited ionic processes, since we find the relative amount and rate of fatigue is essentially independent of UV intensity except at very low values where rise times become comparable to fatigue time. These observations were made on a 4 mole % iodobromide emulsion which has a strong green emission permitting accurate measurements.

We find that I^- after-additions to cubic and tabular model AgBr emulsions usually do not produce the green iodobromide emission (see below), but do affect the orange-red AgBr emission in somewhat similar ways. The AgBr rise time, maximum intensity (before fatigue), initial fatigue rate, and amount of fatigue all increase relative to the I^--free samples. The major part of the increases has occurred when monolayer coverage is reached, assuming replacement of surface Br^- by I^- with little change in grain size or habit ([111] or "octahedral" surfaces are assumed pure Br^-).

The long AgBr luminescence rise times with $\sim$ monolayer I^- additions suggest that new traps are formed, which we expect include surface I^- acting as a hole trap. Because the initial orange-red emission intensity increases, however, additional luminescence centers are also a possibility. The fatigue due to I^- additions is very fast ($\sim$ seconds), and we do not have spectra for the fatiguing band(s). When the post-fatigue AgBr emission is strong enough to be observable, it is similar to the "I^--free" band, but smoothly broadened. This suggests that the luminescence center in the I^--free case is normally isolated in the grain interior, but some centers induced by I^- may be perturbed by proximity to surfaces or to other point defects.

The primary difference in the luminescence of cubic vs. tabular grains is the magnitude of I^--induced fatigue. Tabular grains show very fast initial fatigue, with 90 to 100% of the maximum intensity lost within several minutes, while cubic grains show slower fatigue. I^--free tabular grains should have relatively high Ag_i^+ concentrations near the [111] surfaces[5]. The ionic steps in the fatigue process thus may involve Ag_i^+, both intrinsic and I^--induced, near the grain surfaces. The broadening and increased intensity of the luminescence may then mean that interior (isolated) Ag_i^+ and sub-surface (semi-isolated) Ag_i^+ are the luminescence centers. Evidently hole trapping at the I^--treated grain surfaces is also required for the fatigue process to go, since fatigue is about the same for I^--free cubic and tabular grains.

Non-radiative recombination centers formed during fatigue are likely to be interstitial silver aggregates similar to latent image or latent sub-image specks. This possibility is consistent with decreased intensities and fatigue rates which we find after room temperature exposure.

The AgBr luminescence effects change more slowly *versus* I^- additions greater than "monolayer", and an AgI emission band appears (440–450 nm peak). The risetime for the AgI band is shorter than the AgBr risetime, so AgBr-AgI energy or charge tarnsfer is not likely. The AgI emission intensity also appears related more to the mole percentage of added I^- than to the potential number of Br^- monolayers replaced by I^-.

Thus the large I^- after-additions may form separate AgI grains. A resolved green emission band has been observed only for a very large addition (50 monolayers to 0,3 μ cubic). The band may be due to a small amount of iodobromide formed in conjunction with the AgI.

(1) J. P. Galvin, Paper to be presented at this conference.
(2) G. C. Farnell, P. C. Burton, and R. Hallama, *Phil. Mag. 41* (1950) 157, 545.
(3) F. Moser and F. Urbach, *Physic. Rev. 106* (1957) 852.
(4) R. Meyer and E. Moisar, *Photographic Science: Paris Symposium 1965*, Focal Press, New York 1967, p. 402.
(5) J. Hamilton and L. E. Brady, *J. Appl. Physics 36* (1965) 1439.

Summarized by the authors

Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker

19. Hauptversammlung vom Samstag, den 15. November 1969
Tagungsort: Chemiegebäude der Universität Basel
Anwesend: 42 Mitglieder

Der Präsident, Dr. H. Lehner, begrüßt die anwesenden Mitglieder und leitet den geschäftlichen Teil ein, der anhand der ausgesandten Traktandenliste abgewickelt wird.

Gemäß Traktandum 10 sind der Präsident und die sechs Mitglieder des Vorstandes für eine neue Amtsperiode von drei Jahren zu wählen. Die bisherigen Vorstandsmitglieder Dr. H. Gysel und Herr W. Manser lehnen eine erneute Kandidatur ab. Als Nachfolger schlägt der Vorstand vor: Dr. T. Clerc, Organisch-Chemisches Institut der ETH Zürich, und Dr. W. Schöniger, Sandoz AG, Basel. Der Präsident und die übrigen Vorstandsmitglieder sind bereit, sich für eine Wiederwahl zur Verfügung zu stellen. Die Versammlung wählt hierauf mit überwiegender Mehrheit den Vorstand der Gesellschaft für die Amtszeit 1970–1972: Präsident: Dr. H. Lehner, Aktuar: Dr. H. Wagner, Kassier: Dr. H. Waldmann, Beisitzer: Dr. T. Clerc, Dr. E. Häberli, Dr. M. Sanz, Dr. W. Schöniger.

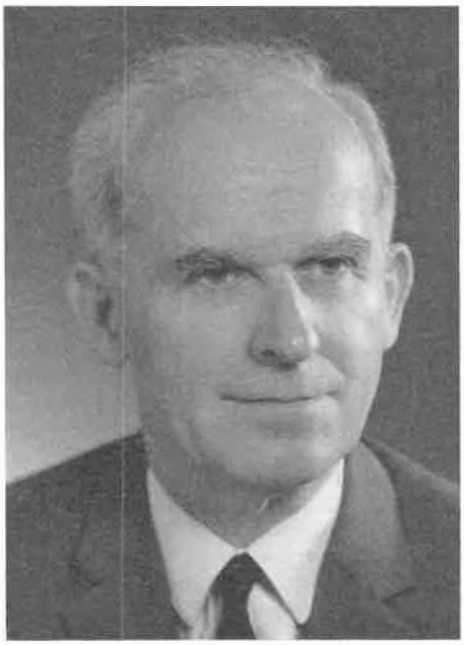
Im wissenschaftlichen Teil behandeln zwei Vorträge Analysenmethoden der organischen Elementaranalyse.

Dr. E. Wachberger, Analytische Abteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel, berichtet über «Automatische CHN-Analyse im Milligrammbereich». Es wird eine automatische Apparatur zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in einer Substanzprobe beschrieben. Die Größe der Einwaage beträgt wie bei den entsprechenden klassischen Mikroverfahren 3 bis 5 mg. Folgendes Prinzip liegt zugrunde: Die Substanz wird in reinem Sauerstoff verbrannt, die Verbrennungsprodukte werden in einem Heliumstrom konstanter Geschwindigkeit durch selektive Ad- und Desorption aufgetrennt und die einzelnen Komponenten (N_2, CO_2 und H_2O) mit Hilfe von Wärmeleitfähigkeitsmessungen quantitativ bestimmt. Die elektrischen Spannungssignale der Hitzdrahtinstrumente werden mit einem elektronischen Digitalintegrator integriert und dann ausgedruckt. Die Präzision entspricht den klassischen Verfahren für C, H und N. Die Dauer eines Analysenzyklus beträgt 10 Minuten. Damit ergibt sich in der Praxis eine Tagesleistung von 40 bis 45 Analysen.

Herr J. Pavel, dipl. Chemiker, Analytik der J. R. Geigy AG, Basel, referiert über «Bestimmung von Fluor in organischen Substanzen mit Hilfe der ionensensitiven Elektrode». Grundsätzlich kann die ionensensitive Elektrode auf zwei Arten eingesetzt werden: 1. als Indikatorelektrode bei der potentiometrischen Titration mit Lanthannitratlösung oder 2. zur direkten elektrometrischen Bestimmung der Fluoridkonzentration. Bessere Resultate werden beim zweiten Verfahren erhalten. Mit Hilfe des Präzisionskompensators E 388 von Metrohm läßt sich die Größe *pF* – analog einer *p*H-Messung – direkt bestimmen. Es wird gezeigt, daß die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit dieser Endbestimmung mindestens gleich gut ist wie jene titrimetrischer und photometrischer Mikromethoden. Der Aufschluß der organischen Substanz wird nach einer modifizierten Kirsten-Methode vorgenommen. Die Messung der Fluoridkonzentration in der Aufschlußlösung ist sehr rasch und einfach durchzuführen, da nur die Meßkette eingetaucht werden muß und nach kurzer Wartezeit die Ablesung des *pF*-Wertes erfolgt. Stickstoff, Sauerstoff, Halogene, Schwefel und Phosphor verursachen keine Störungen bei dieser Endbestimmung.

H. Wagner

Chronik



Zum 60. Geburtstag von Prof. Dr. A. Bukowiecki

Am 8. Januar 1970 feierte Herr Professor Bukowiecki seinen 60. Geburtstag. Wir gratulieren ihm zu diesem Jubiläum herzlich und wünschen ihm für seine Tätigkeit als Hochschuldozent und Forscher auf dem Gebiete der Korrosionschemie weiterhin viel Erfolg.

Antoni Bukowiecki wurde in Winnitza (Rußland) geboren und studierte an der Technischen Hochschule in Warschau, wo er als Ingenieur-Chemiker diplomierte. Als Assistent des dortigen Institutes für Metallurgie und Metallkunde und später als Mitarbeiter der Hohenlohe-Werke (Oberschlesien) wurde er mit dem Problemkreis der Korrosion vertraut. Seine Laufbahn wurde jäh durch den Krieg unterbrochen, dessen Wogen ihn 1940 in die Schweiz trugen. Hier fand er seine zweite Heimat. Im Internierten-Hochschullager gab er zunächst Vorlesungen über Chemie und Metallurgie. 1943 trat er in die EMPA ein, wo er die Korrosionsabteilung ausbaute und seine Dissertation ausarbeitete. Immer wieder zog es den didaktisch geschickten Forscher – gefördert von seinem Vorgesetzten, Herrn Prof. Dr. E. Brandenberger – auch aufs Katheder. Er erhielt 1957 den ersten Lehrauftrag an der ETH für das Fachgebiet der Korrosion, habilitierte sich kurz darauf, und 1964 wurde ihm der Professorentitel verliehen. Seine Fähigkeit, auch Ingenieuren die Chemie leicht faßlich vorzutragen, führte dazu, daß

BUKOWIECKI nach dem Tode E. BRANDENBERGERS dessen Lehrtätigkeit anvertraut wurde und er 1968 die neue Professur für Ingenieurchemie der ETH erhielt.

Aber nicht nur didaktisch, auch forschend hat sich unser Jubilar einen Namen gemacht, verfaßte er doch beachtenswerte Publikationen über die atmosphärische Korrosion, Frostschutzmittel für Automobile, die Korrosion von Metallen (z.B. Vorspanndrähten) gegenüber Zement und Beton und gegenüber Heizölen und deren Verbrennungsprodukten. *W.E.*

Ehrung. Die medizinische Fakultät der Universität Basel hat anläßlich des Dies academicus Professor WILHELM BERNHARD, Forschungsleiter am Institut für Krebsforschung bei Paris, die Würde eines Ehrendoktors verliehen für seine ergebnisreichen Untersuchungen über die Entstehung des Krebses, die verschiedene Einzelwissenschaften zu fruchtbarer Gemeinschaftsarbeit veranlaßt haben.

Dechema-Preis 1968. Der Dechema-Preis 1968 der Max-Buchner-Forschungsstiftung in der Höhe von 10000 DM wurde Dr. rer. nat. PETER HUGO, Hamburg und Münster, zuerkannt für seine experimentellen und theoretischen Untersuchungen über den Zusammenhang des Stofftransports in der Gasphase mit chemischen Umsetzungen gasförmig/fest und mit heterogenen Katalysen.

Universität Basel. PD Dr. IRIS ZSCHOKKE-GRÄNACHER wurde mit einem Lehrauftrag für angewandte Physik betraut.

Nestlé Alimenta AG. Als Nachfolger von Generaldirektor Dr. h.c. THEODOR WALDESBÜHL, der nach mehr als 34jähriger Tätigkeit im Unternehmen Ende 1969 in den Ruhestand trat, hat der Verwaltungsrat der Nestlé Alimenta AG Dr. ARTHUR FÜRER, bisher Direktor und Leiter der Finanzabteilung, zum Generaldirektor ernannt.

† *Dr. Ernst Baumgartner.* Im Alter von 69 Jahren verschied in Zug unerwartet Dr. ERNST BAUMGARTNER, der nach langjähriger Tätigkeit als Ingenieurchemiker in der Privatwirtschaft und bei der Eidgenössischen Alkoholverwaltung in Bern 1948 zum Direktor der Bahnhof-Kühlhaus AG in Basel berufen wurde und sich um den Ausbau dieses Unternehmens bis zu seiner Pensionierung auf Ende 1967 große Verdienste erwarb. Dr. BAUMGARTNER war einer der Mitbegründer des Schweizerischen Kältetechnischen Vereins.

Informationen

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 22. Januar: A. FAVA (Université de Genève, Ecole de Chimie, Genève), Nucleophilic Reactivity and Mechanism in Organosulfur Compounds. – 5. Februar: Prof. Dr. H. G. VIEHE (Laboratoire de chimie organique, Université Catholique de Louvain, Belgique), Neue Reaktionen aus der Inaminchemie. – 12. Februar: Prof. Dr. R. SCHEFFOLD (Institut de chimie organique, Université de Fribourg), Synthese und Reaktionen neuartiger porphinoider Metallkomplexe (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität Basel).

Berner Chemische Gesellschaft. 30. Januar: Prof. Dr. R. SCHWYZER (Laboratorium für Molekularbiologie chemischer Richtung der ETH Zürich), Versuche zur Aufklärung der Struktur-Wirkungs-Beziehung bei biologisch wirksamen Polypeptiden. – 13. Februar: Dr. H. R. GYGAX (SCM Turlabor AG, Zumikon), Zur Elektrophotographie mit ZnO-haltigen Schichten. – 20. Februar: Prof. Dr. M. TAUBE (Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen), Wasserstoff als Grundlage des Lebens (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des organisch-chemischen Instituts der Universität).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 27. Januar: Prof. Dr. J. SICHER (Institut de chimie organique, Université de Lausanne), Der sterische Ablauf von bimolekularen Eliminierungsreaktionen. – 12. Februar: Prof. Dr. H. SIMON (Chemisches Institut Weihenstephan, Technische Hochschule München), Mechanistische Studien zur katalytischen und enzymatischen Hydrierung (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität).

Chemische Gesellschaft Zürich. 14. Januar: Prof. Dr. H. PAULSEN (Chemisches Staatsinstitut, Hamburg), Carboxonium-Umlagerungen in der Kohlenhydratchemie. – 28. Januar: Prof. Dr. E. HECKER (Deutsches Krebsforschungszentrum, Institut für Biochemie, Heidelberg), Die cocarcinogenen Wirkstoffe des Crotonöls – biologisch hochaktive Derivate eines neuen Diterpens. – 11. Februar: Prof. Dr. H. SIMON (Chemisches Institut Weihenstephan, Technische Hochschule, München), Mechanistische Studien zur katalytischen und enzymatischen Hydrierung (jeweils 18.15 Uhr im Hörsaal D 2 des Chemiegebäudes der ETH).

Société chimique de Genève. 16 janvier: Dr. G. SCHRÖDER (Universität Karlsruhe), Recent Advances in 12 and 16 Annulenes Chemistry. – 30 janvier: Prof. Dr. H. SCHMID (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Aromatic Sigmatropic Rearrangement. – 17, 19 et 20 février: Prof. J. D. DUNITZ (ETH Zürich), Dr. R. GERDIL (ETH Zürich), et Dr. E. F. BERTAUT (Université de Grenoble CNRS), Cours de perfectionnement sur la détermination des structures par diffraction des rayons X.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de chimie. 14 janvier: Dr. CH. OTTINGER (Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen), Laser-induced fluorescence as a method to study rotational energy transfer. – 26 janvier: E. PLATTNER (Schweizerhalle), Sujet pas encore déterminé. – 11 février: R. SCHINDLER (Jülich), ESR-Spektroskopische Untersuchungen in der Gasphase (17.30 h., Ecole de chimie, Lausanne, Auditoire XII).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 22. Januar: Prof. Dr. M. STRUTT (Institut für Höhere Elektrotechnik, ETH Zürich), Spontane Strahlungsschwankungen von Temperaturstrahlern und Laser-Strahlern. – 5. Februar: Dr. F. J. SIMON (Physikalisches Institut der Universität Münster), Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen zum latenten Bild. – 19. Februar: Prof. Dr. K. HAUFFE (Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen), Neue Experimente über die Sensibilisierung von Zinkoxid (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

ETH-*Kolloquium für Materialwissenschaften, Programmänderungen* (vgl. Programm *Chimia 23* [1969] 423). 21. Januar: Dr. J. WEBER (Gebrüder Sulzer AG, Winterthur), Korrosionen und Ablagerungen in Kühlsystemen, ihre Ursachen und Bekämpfung (ursprünglich auf den 25. 2. vorgesehen). – 28. Januar: Dr. K. ORTHS (Institut für Gießereitechnik, Düsseldorf), Warmrißbildung bei den Eisen-Kohlenstofflegierungen (ursprünglich auf den 21. 1. vorgesehen). – 25. Februar: Dr. K. M. OESTERLE (Dr. W. Mäder AG, Killwangen), Über aktuelle Probleme auf dem Anstrichgebiet. – Der Vortrag von Dr. E. FOT, der auf den 28. Januar vorgesehen war, fällt weg.

Vortragsreihe «Arbeitsgebiete des Technisch-Chemischen Laboratoriums der ETH *Zürich».* Das Technisch-Chemische Laboratorium der ETH Zürich führt 1970 eine Reihe von Vorträgen durch, in der Dozenten und Leiter von Forschungsgruppen des Technisch-Chemischen Laboratoriums Übersichtsreferate ihrer Arbeitsgebiete geben werden. Die Vorträge richten sich an Studierende höherer Semester, an Dozenten, Assistenten, Doktoranden sowie an auswärtige Zuhörer. Sie bezwecken eine Orientierung über die gegenwärtigen Forschungsinteressen des Technisch-Chemischen Laboratoriums. Im Wintersemester 1970 finden noch folgende Vorträge statt: 27. Januar: Prof. Dr. J. R. Bourne, The influence of mixing on some physical and chemical processes; 10. Februar: Dr. P. Rys, Diffusion – Absorption – Reaktion: Die Grundlage selektiver chemischer Vorgänge.

Einführungs- und Antrittsvorlesungen an der ETH *Zürich.* In der zweiten Hälfte des Wintersemesters werden an der ETH Zürich noch die folgenden Einführungs- und Antrittsvorlesungen gehalten: Am 31. Januar 1970 spricht Prof. Dr. P. Pino über "*The present state of the stereospecific polymerization*"; am 14. Februar hält PD Dr. P. Junod einen Vortrag über "*Physique des halogènures d'argent*" (jeweils 11.10 Uhr im Hörsaal III, Hauptgebäude der ETH).

Fortbildungskurse von ETH*-Dozenten für Chemiker und Ingenieure in der Textilindustrie.* Um den bereits in der Praxis stehenden Ingenieuren und Chemikern der Textilindustrie die Möglichkeit zur Fortbildung zu bieten und gleichzeitig den Kontakt zwischen den Maschineningenieur- und Chemiestudierenden zu fördern, ist im Herbst 1969 ein alle zwei Wochen stattfindendes Textiltechnologisches Kolloquium eingeführt worden. Diese aus Industriekreisen sehr gut besuchte Veranstaltung behandelt im Winter 1969 das Thema «Texturierte Garne», d. h. das Gebiet der Kräuselgarne, auf dem die schweizerische Textilindustrie weltweit führend ist.

Schweizerische Gesellschaft pro Technorama. Der Verein «Technorama der Schweiz» hat beschlossen, den bisherigen Namen des Vereins abzuändern in «Schweizerische Gesellschaft pro Technorama». Die Gesellschaft fördert auf jede Weise, insbesondere auch durch materielle Beiträge, die von ihr unabhängige «Stiftung Technorama der Schweiz», welche im Sommer 1969 öffentlich errichtet wurde und den Bau sowie den Betrieb des Technoramas in Winterthur finanzieren und verwirklichen soll. Kürzlich ist diese Stiftung der Oberaufsicht des Bundes unterstellt worden. In der gegenwärtigen Vorbereitungsphase der Finanzierung verfügt die Stiftung noch nicht über wesentliche Mittel. Sie ist vorderhand auf die Unterstützung durch die Gesellschaft pro Technorama sehr angewiesen. Am 17. April 1970 findet in Winterthur die Generalversammlung dieser Gesellschaft statt. Die Adresse lautet: Schweizerische Gesellschaft pro Technorama, 8401 Winterthur (Telephon 052 81 20 08).

Roka. Vom 16. bis 20. Februar 1970 findet in Utrecht die internationale Lebensmittelmesse «Roka» statt. Auskunft erteilt: Koninklijke Nederlandse Jaarbeurs, Utrecht (Niederlande).

World Pack – Macropak. Diese internationale Verpackungsmesse wird ebenfalls von der Königlichen Niederländischen Messe in Utrecht veranstaltet und vom 22. bis 29. April durchgeführt.

69. Bunsentagung. Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e. V. veranstaltet vom 7. bis 10. Mai 1970 in Heidelberg ihre 69. Hauptversammlung mit dem Hauptthema: «Ordnungszustände und Umwandlungen in festen Hochpolymeren.» Auskunft erteilt die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Varrentrappstraße 40–42, D-6 Frankfurt am Main.

4. Internationales Farbensymposium. Vom 11. bis 15. Mai 1970 findet in Lindau (Bodensee) das 4. Internationale Farbensymposium statt. Es ist in zwei Teile gegliedert. 11. bis 13. Mai: Farbige Metallkomplexverbindungen; 14. und 15. Mai: Aktuelle Entwicklungen auf dem Farbengebiet. Auskunft erteilt Dr. W. Fritsche, GDCh-Geschäftsstelle, Postfach 119075, D-6 Frankfurt am Main.

Internationale Tagung «Vakuum-Metallurgie». Die vakuummetallurgische Abteilung der American Vacuum Society organisiert vom 15. bis 19. Juni 1970 die internationale Tagung über Vakuum-Metallurgie. Sie wird in Anaheim (Kalifornien, USA), stattfinden. Folgende Themen sollen behandelt werden: Dicke Metallfilme; Vakuumbehandlung von Metallschmelzen; Schmelzen und Gießen im Vakuum; Umschmelzverfahren; Wärmebehandlung im Vakuum; Pulvermetallurgie. Vortragsanmeldungen mit einer Zusammenfassung von 300 bis 500 Worten sind bis zum 1. Februar 1970 zu senden an: D.T. Bourgette, Program Chairman, Oak Ridge National Laboratory, Box X, Oak Ridge (Tennessee 37830, USA). Alle andern Fragen die Tagung selbst betreffend sind zu richten an: L. M. Bianchi, Arrangement's Chairman, T.R.W. Inc. 23555 Euclid Avenue, Cleveland (Ohio, USA). Die Konferenzsprache ist Englisch. Eine Ausstellung vakuum-metallurgischer Anlagen ist geplant. Diesbezügliche Anfragen sind zu richten an: E. F. Oswandel, Balzers High Vacuum Corp., 1305 East Wakeham, Box IC 816, Santa Ana (Cal., USA).

VI. Internationale Tagung für Zerstörungsfreie Prüfverfahren. Diese Tagung findet vom 1. bis 7. Juni 1970 in Hannover statt in Verbindung mit einer Industrieausstellung für die zerstörungsfreie Werkstoffprüfung. Auskunft erteilt das Sekretariat 6. ICNT, Postfach 1424, D-3 Hannover.

Internationale Tagung für Arzneipflanzenforschung. Die Gesellschaft für Arzneipflanzenforschung und die American Society of Pharmacognosy veranstalten gemeinsam vom 26. bis 31. Juli 1970 in Wien eine Internationale Tagung für Arzneipflanzenforschung. Anfragen für Auskunft und Anmeldungen sind bis spätestens am 31. Januar 1970 zu richten an Mr. pharm. König, Währinger Straße 25, A-1090 Wien (Österreich).

The Mechanisms of Reactions in Solution. Die Chemical Society London veranstaltet vom 20. bis 25. Juli 1970 an der University of Kent in Canterbury (England) eine internationale Konferenz über «The Mechanisms of Reactions in Solution». Auskunft erteilt Dr. John Gibson, The Chemical Society, Burlington House, London W IV OBN (England).

International Summer Institute in Quantum Chemistry. Die Quantum Chemistry Group der Universität Uppsala veranstaltet für Wissenschaftler und fortgeschrittene Studenten vom 26. Juli bis 9. August 1970 in Uppsala (Schweden) ein «International Summer Institute in Quantum Chemistry, Solid State Physics and Quantum Biology», Teil 1. Der zweite Teil findet vom 10. bis 29. August 1970 in Beitostølen (Norwegen) statt. Auskunft erteilt The Director, Summer Institute, Quantum Chemistry Group, Box 518, S-751 20 Uppsala (Schweden).

2. International Summer Course on Protein Structure and Function. Das Nato Advanced Study Institute veranstaltet vom 20. August bis 1. September 1970 in Venedig (Italien) den 2. Internationalen Sommer-Kurs über «Protein Structure and Function». Näheres ist zu erfahren bei Professor S. Pontremoli, Istituto di Chimica Biologica, Università di Ferrara, Via Fossato di Mortara 25, Ferrara (Italien 44 100).

Joint ISF/AOCS *World Congress.* Die International Society for Fat Research und die American Oil Chemists' Society veranstalten vom 27. September bis 1. Oktober 1970 in Chicago (Illinois, USA), den obengenannten Kongreß. Weitere Auskunft erteilt das 1970 World Congress Committee, The American Oil Chemists' Society, 35 E. Wacker Drive, Chicago (Illinois 60601, USA).

3. Internationale Konferenz über Massenspektroskopie. The American Society for Testing and Materials, die Arbeitsgemeinschaft Massenspektroskopie der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, die Groupement pour l'Avancement des

Méthodes Spectrographiques, das Institute of Petroleum-H.R.G., die Société Belge de Physique und die Société Chimique de Belgique veranstalten gemeinsam vom 31. August bis 4. September 1970 in Brüssel (Belgien) die 3. Internationale Konferenz über Massenspektroskopie. Anfragen für nähere Auskunft und Anmeldungen sind zu richten an Professor P. GOLDFINGER, Service de Chimie Physique I, Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles, 50 avenue F.-D.-Roosevelt, Brüssel 5 (Belgien).

International Solvent Extraction Conference. In Den Haag (Niederlande) findet vom 19. bis 26. April 1971 eine internationale Konferenz über «Solvent Extraction» statt, organisiert von The Society of Chemical Industry. Näheres ist zu erfahren bei Conference Secretary, Dr. C. HANSEN, University of Bradford, Bradford 7 (England).

Deutscher Ingenieurtag 1971. Der in zweijährigem Turnus veranstaltete Deutsche Ingenieurtag wurde auf die Zeit vom 7. bis 12. Juni 1971 festgelegt und wird in Mainz durchgeführt.

K 71 – 6. Internationale Kunststoffmesse. Als erste Veranstaltung in der neuen Düsseldorfer Messe, einem nach modernsten Gesichtspunkten konzipierten Messegelände, wird vom 16. bis 23. September 1971 die «K 71» (6. Internationale Kunststoffmesse) stattfinden. Anmeldeschluß für Aussteller ist der 1. April 1970. Interessenten wenden sich an die Düsseldorfer Messegesellschaft mbH, NOWEA, Postfach 10203, D-4 Düsseldorf 10.

Baumwollforschung an der ETH *Zürich.* Zwischen dem Internationalen Baumwoll-Institut und der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich ist eine gemeinsame Forschungsarbeit über die Veredlung der Baumwolle aufgenommen worden. Es arbeiten Chemiker des Technisch-Chemischen Laboratoriums unter der Leitung von Prof. Dr. H. ZOLLINGER an diesem Projekt. Schon vor Jahren sind in Zusammenarbeit mit dem Landwirtschaftsdepartement der amerikanischer Regierung und der ETH Anhaltspunkte über das Verhalten der Baumwolle beim Veredlungsprozeß gefunden worden. Eine Aufklärung der schwer kontrollierbaren Reaktion zwischen Baumwolle und Formaldehyd beim Veredlungsprozeß wird vor allem der schweizerischen Baumwollveredlungsindustrie wertvolle Grundlagen liefern.

Studienbegleiter für Mathematik- und Physikstudenten an der ETH *Zürich.* Auf Beginn des Wintersemesters 1969 ist der Studienbegleiter *Orientierung Mathematik und Physik an der* ETH erschienen. Da viele Maturanden und selbst Studenten nur ungenügend über die Vielfalt der Abschluß- und Berufsmöglichkeiten sowie über die Gestaltung dieses Studiums informiert sind, hat die Fachkommission des Vereins der Mathematiker und Physiker (VMP) in einem Studienbegleiter dem jungen Akademiker mitgeteilt, was er über alle Seiten von Studium und Beruf wissen sollte. Unter der Leitung von cand. phys. E. SERRALLACH behandelten zahlreiche Studenten je ein Gebiet, in welchem eine genauere Orientierung wünschenswert war. Dozenten und Assistenten lieferten ebenfalls Beiträge. Neben dem Schulrat hat auch die Privatwirtschaft dieses durch Initiative und Verantwortungsgefühl gekennzeichnete studentische Werk großzügig unterstützt. Es kann allgemein zum Preis von 10 Fr. gegen Briefmarken beim Büro VMP, Universitätstraße 19, 8006 Zürich, bezogen werden. Maturanden erhalten es mit Stempel des Rektorats zu einem Unkostenbeitrag von 3 Fr.

Chemical-Biological Interactions. Eine neue internationale Zeitschrift mit diesem Titel erscheint seit Oktober 1969 im Verlag Elsevier, Amsterdam. Sie befaßt sich mit Mechanismen, bei welchen durch exogene, d.h. dem betreffenden Organismus fremde chemische Substanzen Veränderungen in einem biologischen System herbeigeführt werden. Als Redaktor zeichnet G. P. WARWICK, London, assistiert von E. FARBER, Pittsburgh (Pa.), und B. KETTERER, London. Das erste Heft hat einen Umfang von 124 Seiten. Die Zeitschrift erscheint zweimonatlich. Interessenten können eine Probenummer anfordern bei Elsevier Publishing Company, P. O. Box 211, Amsterdam (Niederlande). Der Abonnementspreis beträgt Dfl. 90,00 zuzüglich Versandspesen.

Ringdoc Profile Booklets ist der Name eines neuen chemisch-medizinischen Literaturdienstes, der interessierte Kreise über die neusten Publikationen in über dreihundert führenden Zeitschriften, darunter auch der *Chimia*, anhand von «Abstracts» informieren will. Neben den bibliographischen Daten eines Artikels wird auch die volle Adresse des Autors angegeben. *Ringdoc Profile Booklets* erscheint in 42 nach Sachgebieten getrennten Sektionen mit jährlich je etwa 45 Ausgaben. Interessenten können Probeexemplare und Unterlagen für die Abonnementsbestellung verlangen bei Derwent Publications Ltd., Rochdale House, 128 Theobalds Road, London W.C.1 (England).

Internationale Gesellschaft für Thermoanalyse. Auf dem 2. Internationalen Kongreß über Thermoanalyse in Worchester (Mass., USA) vom August 1968 wurde die «International Confederation for Thermal Analysis (ICTA)» gegründet. Die Hauptaufgabe dieser Körperschaft soll es sein, interessierte Wissenschafter durch periodisch – zunächst dreimal jährlich – erscheinende Rundschreiben in Kontakt mit Entwicklungen dieses interdisziplinären Wissenschaftszweiges zu bringen. Weiterhin sollen das internationale Verständnis und die Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Thermoanalyse gefördert sowie regelmäßig Konferenzen über Probleme dieses Gebietes organisiert werden. Die nächste Konferenz soll 1971 in der Schweiz stattfinden. ICTA-Präsident ist Dr. C. B. MURP (USA), Vizepräsident Professor R. BARTA (CSSR). Nähere Einzelheiten sind zu erfahren bei Dr. G. KRIEN, Drosselweg 41, D-5043 Lechenich (Deutschland).

Neue Hauszeitung der Sandoz AG. Mit dem Namen SANDOZ *Gazette* ist im Dezember 1969 die erste Nummer einer neuen Hauszeitung erschienen, die für die Mitarbeiter des Stammhauses der Sandoz AG in Basel, Muttenz und Klushof/Aesch bestimmt ist. Die SANDOZ *Gazette* wird in Form einer vierseitigen Zeitung herausgegeben und soll in etwa dreiwöchiger Folge über wissenswerte Ereignisse und Aktuelles aus dem Betriebsgeschehen informieren. Die Redaktion besorgt KURT ROLF RONNER.

Sandoz übernimmt zwei italienische Firmen. Als weiterer Schritt beim Ausbau ihrer «Hospital supply»-Diversifikation hat die Sandoz AG, Basel, die italienischen Firmen Sterilplast und Dasco in Mirandola, in der Nähe von Bologna, durch Kauf übernommen. Diese Unternehmen produzieren, aus eigener Forschung und Entwicklung, medizinische Apparaturen und Artikel, vor allem für die Blutdialyse (künstliche Nieren) und für die Herzuntersuchung, wie auch Einmalartikel aus Plastik. Diese Erweiterung der Tätigkeit der Sandoz im Gesundheitssektor bedeutet eine sinnvolle Ergänzung sowohl ihres klassischen Arbeitsgebietes der Medikamente wie auch der kürzlich aufgenommenen Tätigkeit auf dem Gebiet der «Hospital supplies», insbesondere von Apparaturen zur Behandlung von Erkrankungen der Atmungswege.

Ein Forschungszentrum für Ernährung. Der Lausanner Gemeinderat hat seine Einwilligung gegeben, in der Gegend von Vers-chez-les-Blanc 105000 m² Boden zum Preis von 2,62 Millionen Franken an die Afico AG, die mit Nestlé zusammenarbeitet, zu verkaufen. Afico wird auf diesem Boden ein Forschungszentrum für Ernährung errichten, in dem vorerst 500, später 1000 Spezialisten beschäftigt sein sollen.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Samstag, den 31. Januar 1970, in Zürich

Generalversammlung 1970

09.15 Uhr im Chemiegebäude der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Universitätstraße 6, Zürich, Auditorium D 45

Wintertagung

Im gleichen Hörsaal wie die Generalversammlung

Thema: **Probleme der Chemieausbildung an Hochschulen, Techniken und Gymnasien**

10.15 Uhr: Prof. Dr. A. Dreiding (Universität Zürich): *Probleme der Chemieausbildung an der Hochschule*
11.15 Uhr: Prof. Dr. K. Grob (Kantonsschule Zürich): *Der Chemieunterricht an den Gymnasien*
14.15 Uhr: Prof. Dr. A. Bourne (ETH Zürich): *Diskussion der Studienpläne für das Chemie-Ingenieur-Wesen*
15.15 Uhr: Dr. H. Kühne (HTL Burgdorf): *Die Ausbildung zum Chemiker an der HTL*
16.15 Uhr: Dr. P. Rhyner (CIBA Aktiengesellschaft, Basel): *Ausbildungsprobleme und Berufsanforderungen*
17.15 Uhr: *Podiumsdiskussion.* Leitung: Prof. Dr. T. Gäumann (ETH Lausanne)

Mittagessen

im Studentenheim der ETH, Clausiusstraße 21, Zürich (Anmeldung nicht erforderlich)

Der Besuch der Vorträge ist für alle Interessenten frei.
Auskunft erteilt das Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstraße 12, 8008 Zürich.

Bericht über die Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1969

Für unsere Mitglieder erschien wohl die Tätigkeit 1969, nach dem betriebsamen ILMAC-Jahr 1968, nicht sehr intensiv, weil wir nur an der Wintertagung und dem Symposium über Säulenchromatographie in Lausanne vor sie traten. Aber gerade die Veranstaltung in Lausanne brachte eine Unmenge administrativer Umtriebe. Eine ganze Reihe von Dispositionen mußten für das Jubiläumsjahr 1970 getroffen werden, so daß unser administrativer Apparat teilweise sogar auf Hochtouren lief.

Wintertagung und Generalversammlung 1969

Die Wintertagung anläßlich der Generalversammlung fand im Kollegiengebäude der Universität Basel statt und war den Problemen der Korrosion gewidmet (siehe *Chimia 23* [1969] 52).

Die Generalversammlung brachte die übliche Erledigung der Geschäfte (Protokoll siehe *Chimia 23* [1969] 241). W. R. Burri, Ing.-Chem., nimmt nach seiner Wiederwahl erneut Einsitz in den Vorstand und betreut das Quästorat.

5. Internationale Tagung über Trennmethoden: Säulenchromatographie

Das «Groupement pour l'avancement des méthodes spectrographiques, GAMS» veranstaltet periodisch internationale Tagungen (Paris 1961, Mailand 1963, Athen 1965, Heidelberg 1967), wobei jeweils eine chemische Gesellschaft des betreffenden Landes für die organisatorischen Belange eingespannt wird. Mit der Durchführung der 5. Tagung wurde das physikalisch-chemische Institut der ETH in Lausanne (im Zeitpunkt des Abschlusses noch ÉPUL), Direktor: Prof. Dr. T. Gäumann, betreut. Der Vorsitz der wissenschaftlichen Kommission wurde PD Dr. E. sz. Kováts übertragen. Schon am 16. März 1968 haben wir unsere Mitwirkung für die administrative Organisation zugesagt. Die Veranstaltung wurde ein voller Erfolg (Programm der Vorträge siehe *Chimia 23* [1969] 336). Den Teilnehmern standen nicht nur – gemäß unseren bisherigen Gepflogenheiten – Autoreferate aller Vorträge zur Verfügung, sondern in Preprints der volle Text der Originalmitteilungen und kurze Zusammenfassungen der Hauptvorträge. Die wissenschaftliche Ausbeute wird in einem Sonderheft (400 Seiten, gebunden Fr. 56.–, zu beziehen bei Sauerländer AG, CH-5001 Aarau) der *Chimia*, das in nächster Zeit erscheinen wird, ihren Niederschlag finden. – Es hatten sich über 400 Teilnehmer aus der Schweiz und 17 europäischen und außereuropäischen Ländern eingeschrieben. Den Höhepunkt der gesellschaftlichen Veranstaltungen bildete die Dampferfahrt nach Schloß Chillon und der dortige feierliche Empfang durch den «Conseil d'état du canton de Vaud» und die «Municipalité de Lausanne».

Beziehungen zu anderen Institutionen

Neben unserer Mitarbeit im Schweizerischen Komitee für Chemie sei erwähnt, daß wir an der Vollversammlung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen vertreten waren. Im Direktionskomitee der Europäischen Föderation Korrosion ist die Schweiz nach dem Rücktritt von Dr. P. Sulzer durch Dr. A. L. Saboz vertreten. Prof. Dr. W. Feitknecht hat den wissenschaftlichen Rat dieser Föderation verlassen und wurde ersetzt durch PD Dr. R. Grauer.

Wir waren vertreten an der Feier zum 50-Jahr-Jubiläum des Vereins Schweizerischer Lederindustrie-Chemiker am 25./26. April in St. Gallen und an der Hauptversammlung der Gesellschaft deutscher Chemiker vom 15. bis 20. September in Hamburg.

Chimia

Die Redaktion der *Chimia* liefert uns die folgenden statistischen Angaben über den 23. Jahrgang unserer Monatsschrift: Gesamtumfang 524 Seiten (1968: 512), Artikel total 88 (82), Übersichtsartikel 34 (34), Kurze Mitteilungen 53 (48), deutsche Beiträge 59 (65), französische Beiträge 9 (3), englische Beiträge 20 (14), im Ausland wohnende Autoren 32 (37), Autoreferate von Einzelvorträgen 18 (22), Buchsbeprechungen 156 (159). Tagungsberichte mit Autoreferaten: 1 des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, 1 der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, 1 der Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker.

Das Heft 12 des Jahrganges war Prof. Dr. Walter Feitknecht zu seinem 70. Geburtstag zugedacht. 15 Arbeiten sind dem Jubilar gewidmet. Wir sind den Initianten für die Redak-

tion des Heftes dankbar, danken aber auch einer Reihe von Industrieunternehmen, welche die Herausgabe unterstützten.

Arbeitsmarktlage und Nachwuchsfragen

Unser Sekretariat äußert sich zu diesem Thema wie folgt:

Auf dem Arbeitsmarkt für Chemiker in der Schweiz ist die Situation insofern unverändert, als der einheimische Nachwuchs den Bedarf an Chemikern offenbar immer weniger zu decken vermag. Darauf weist die im Berichtsjahr bekanntgewordene Zahl des BIGA über die zur Arbeitsaufnahme im Jahre 1968 eingewanderten ausländischen Chemiker hin, welche sich für dieses Jahr auf 395 ausländische Chemiker erhöht hat (gegenüber 338 im Vorjahr und 38 im Jahre 1950).

Bei dieser Situation ist es uns nicht ganz erklärlich, daß wir im Berichtsjahr wieder verschiedene Mitglieder, welche bereits in der Schweiz beruflich tätig waren, durch Auswanderung nach Übersee verloren haben.

Erfreulich ist andererseits, daß uns von den Hochschulen in der Schweiz im Berichtsjahr immerhin mehr als 500 Chemie-Doktoranden gemeldet wurden, deren Eintritt ins Berufsleben für die nächsten Jahre erwartet werden kann.

Es darf dazu weiter festgestellt werden: Das Schweizerische Komitee für Chemie hat sich in seiner Sitzung vom 30. Oktober 1969 eingehend mit der Nachwuchsfrage beschäftigt, und der Präsident der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, Generaldirektor E. JUNOD, hat (vorbehältlich der Genehmigung durch den Vorstand seiner Gesellschaft) den Auftrag entgegengenommen, den Plan zur Organisierung und Finanzierung einer gut koordinierten Werbeaktion auszuarbeiten.

Sodann erschien im November 1969 eine 76seitige Arbeit Dr. A. KREBSERS, die auf eine Anregung des verstorbenen Präsidenten des Schweizerischen Wirtschaftsrates, Prof. Dr. MAX IMBODEN, zurückgeht mit dem Titel *Chemiker in der Schweiz, Angebot und Nachfrage.* Die sorgfältige, vornehmlich statistische Arbeit beleuchtet das Problem für Hochschul- und HTL-Chemiker und kommt zum Schluß, daß schon 1970 «das Angebot an Schweizer Hochschulchemikern den Bedarf der 6 Basler Chemie-Unternehmungen nur mehr zu etwa 60% zu decken vermag, gesamtschweizerisch aber kaum den 3-%-Abgang». «Entsprechend den zu erwartenden Absolventen in Chemie unserer Techniken (bis 1974 jährlich etwa 70, 1974 bis 1979 jährlich etwa 90) kann der gesamtschweizerischen Bedarf an Chemikern HTL in den nächsten zehn Jahren höchstens zu 35 bis 40% gedeckt werden.»

Schließlich sei darauf hingewiesen, das die Vereinigung diplomierter Chemiker HTL in Verbindung mit dem Schweizerischen Verband für Berufsberatung vor kurzem in 2. Auflage das Berufsbild *Der Chemiker* HTL herausgegeben hat.

Mitgliederbewegung

Mitgliederbestand am 1. Januar 1969			1121
Eintritte (davon 37 Doktoranden)	70		
Austritte		43	
Todesfälle		7	
Gestrichen		7	
		57	
Zunahme			13
Bestand am 1. Januar 1970			1134

Durch den Tod haben wir folgende Mitglieder verloren:

ERNST HEGNAUER, dipl. Chem., Thun
Dr. PAUL KALT, Lausanne
PETER OCHSENBEIN, dipl. Chem., Grand-Lancy
JEAN-JACQUES RECHSTEINER, Chemiker, Wangen bei Olten
Dr. ERNST RODMANN, Zürich
Dr. J. SCHAUFELBERGER, Basel
Dr. MAX VOGT, Bern

Schluß

Am 2. Juli 1920 wurde der Schweizerische Chemiker-Verband in Bern gegründet, und am 29. August 1970 wird er wieder in Bern des Ereignisses gedenken. Der Feier im Berner Rathaus wird ein 3tägiges Symposium über Biopolymere vorausgehen. Wir bitten unsere Mitglieder, die Daten vorzumerken.

Namentlich unser Quästorat, unser Sekretariat, aber auch die leitenden Herren des Symposiums in Lausanne haben ein vollgerütteltes Maß an Arbeit geleistet. Sie verdienen unseren ganz besonderen Dank. Es darf aber auch einmal unserer Druckerei, Sauerländer AG in Aarau, und ihrer zuverlässigen Mitarbeiter, die den Druck der *Chimia* und unserer Drucksachen (Lausanne im besonderen) in sorgfältigster Form besorgen, in wirklicher Dankbarkeit gedacht werden. *Lüthi*

Adreßänderungen

Wir bitten die Mitglieder, Adreßänderungen direkt dem Verlag Sauerländer AG, 5001 Aarau, mitzuteilen.

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Schweizerische Gesamtausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Oktober 1969, kumulativ für Januar bis Oktober 1969, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	Oktober 1969	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Okt. 1969	Oktober 1968	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Okt. 1968
Maschinen und Apparate	426 858	21,2	3 631 788	373 210	21,8	3 057 072
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	119 184	5,9	1 037 229	115 544	6,8	897 699
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	78 087	3,9	665 725	66 524	3,9	574 622
Diverse Fahrzeuge	23 449	1,2	111 692	8 715	0.5	96 866
Diverse Metalle	116 315	5,8	976 824	96 022	5,6	847 880
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	80 280	4,0	578 076	87 027	5,1	604 734
Uhren	274 374	13,7	1 963 525	250 097	14,6	1 826 179
Chemische Erzeugnisse	**416 956**	**20,8**	**3 553 737**	**308 926**	**18,1**	**2 943 335**
Textilien (ohne Position 5910.01)	176 734	8,8	1 458 075	152 911	8,9	1 239 629
Übrige Warengruppen	295 830	14,7	2 246 160	251 539	14,7	1 990 465
Total	2 008 067	100,0	16 222 831	1 710 515	100,0	14 078 481
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 17,4		+ 15,2	+ 19,8		+ 14,8

Schweizerische Gesamteinfuhr

Warengruppen	Oktober 1969	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Okt. 1969	Oktober 1968	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Okt. 1968
Maschinen und Apparate	216 801	9,7	1 831 068	183 028	9,7	1 604 345
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	133 009	5,9	1 016 593	100 603	5,3	821 135
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	51 469	2,3	429 036	37 407	2,0	329 216
Diverse Fahrzeuge	217 195	9,7	1 739 520	220 670	11,7	1 698 662
Diverse Metalle	286 612	12,8	2 169 443	210 431	11,2	1 663 800
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	77 185	3,4	632 267	79 435	4,2	610 024
Uhren	13 993	0,6	111 947	10 046	0,5	87 796
Chemische Erzeugnisse	**241 243**	**10,7**	**2 120 203**	**201 770**	**10,7**	**1 795 074**
Textilien (ohne Position 5910.01)	211 290	9,4	1 764 140	175 156	9,3	1 464 116
Übrige Warengruppen	796 250	35,5	6 706 524	668 912	35,4	5 961 006
Total	2 245 047	100,0	18 520 741	1 887 458	100,0	16 035 174
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 18,9		+ 15,5	+ 23,4		+ 8,7

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Oktober 1969, verglichen mit Oktober des Vorjahres, folgende Ausfuhren / Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapitel	Export Oktober 1969	Export Total Jan. bis Oktober 1969	Export Oktober 1968	Export Total Jan. bis Oktober 1968	Import Oktober 1969	Import Total Jan. bis Oktober 1969	Import Oktober 1968	Import Total Jan. bis Oktober 1968
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	8494	63865	5002	47652	24202	195615	21504	180239
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	151604	1213291	98474	975861	78603	683616	59844	560533
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	85538	710523	67779	638762	14213	137938	14641	126406
Chemische Düngemittel	*31 a*	2	1303	252	2207	3136	46587	3110	45335
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	81732	720010	71977	639190	18469	150749	14658	131568
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	17907	160280	13245	133679	9238	78964	7383	70800
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	10698	87961	8500	69654	6535	59887	6093	50851
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	812	8008	913	6927	2834	22583	2299	18445
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36 b*	1753	4596	377	3276	510	18104	492	4807
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	*37 c*	60	578	45	544	901	7727	912	7699
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	31448	333928	18077	213323	14481	127865	13040	104803
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39 d*	22192	201978	19493	169513	47906	406937	37708	323592
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div. *e*	4716	47416	4792	42747	20215	183631	20086	169996
Total		416956	3553737	308926	2943335	241243	2120203	201770	1795074
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+ 35,0	+ 20,7	+ 16,3	+ 15,3	+ 19,6	+ 18,1	+ 19,4	+ 9,6

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* 1502.10, 1503.10, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. – *17* 1702.18. – *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, 2707.32, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Uruguay. Gemäß Dekrete Nr. 468 und 469 vom 30. September 1969 werden unter bestimmten Umständen verschiedene Waren von den vorgesehenen Zöllen und Steuern befreit. Unter den betroffenen Waren befinden sich u.a. Düngemittel und Rohstoffe für ihre Herstellung.

Vereinigte Arabische Republik. Das Wirtschaftsministerium von Ägypten hat die Zollbehörden angewiesen, Warenmuster, die für den öffentlichen Sektor bestimmt sind, generell ohne Importlizenz anzufertigen. Warenmuster für den Privatsektor hingegen dürfen nur bis zum Wert von E£ 50.0.0 pro Sendung ohne Importlizenz importiert werden.

Südjemen. Sämtliche Importe und Exporte sind mit Wirkung vom 1. September 1969 unter Lizenzfrist gestellt worden.

Türkei. Die Stempelsteuer für Importe, die am 1. März 1968 von 10 auf 15% erhöht wurde, beträgt nun seit kurzem 25%. Die Berechnungsgrundlage für diese Stempelsteuer ist der Zollwert.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Inorganic Crystal Chemistry. Von ISTVÁN NÁRAY-SZABÓ. Erweiterte englische Übersetzung von *Kristálykémia*. X + 470 Seiten. Akadémiai Kiadó, Verlagshaus der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest 1969. Gebunden $ 20.00. – Der Autor versucht, die Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen der letzten vierzig Jahre für den anorganisch-chemisch tätigen Chemiker zusammenfassend darzustellen. Eine kurze Charakterisierung des kristallinen Zustandes, mit dem Schwergewicht auf den kristallographischen Symmetrieprinzipien, erfolgt auf den ersten 45 Seiten. Auf den folgenden 400 Seiten wird die Kristallchemie der Elemente und anorganischen Verbindungen, illustriert mit zahlreichen zum Teil neuartigen Figuren und Tabellen, besprochen. Der Autor hat sich dabei mit Erfolg bemüht, dem Buch Übersichtlichkeit zu verleihen, indem er bei der Gliederung der Kapitel dem Aufbau des Periodischen Systems folgte. Ein Autoren- und Sachverzeichnis, zusammen mit einem umfangreichen Formelregister (etwa 2800 Substanzen), erhöhen die Nützlichkeit des Buches (Seiten 440–480). Neben wenigen Druckfehlern fallen dem kritischen Leser vor allem zwei wesentliche Nachteile des Bandes auf: Erstens ermangeln oft die zum Teil neuartigen Darstellungen der Kristallgitter (mit schraffierten Kugeln als Atome oder Ionen) der Übersichtlichkeit, und zweitens geben die an und für sich ausführlichen Literaturverzeichnisse am Ende jedes Kapitels (total etwa 2600 Hinweise auf die Originalliteratur, bis 1967) nur spärliche Anhaltspunkte über die neueren Arbeiten auf dem Gebiet der Kristallstrukturanalyse. Gerade in jüngster Zeit wurden doch auf dem erwähnten Gebiet beachtliche Fortschritte erzielt und eine Fülle von Arbeiten publiziert, die in einem modernen Buch über Kristallchemie unbedingt berücksichtigt werden sollten. Trotzdem darf das Buch von NÁRAY-SZABÓ dem anorganisch-chemisch tätigen Chemiker als übersichtliches Nachschlagewerk empfohlen werden. *M. Rüegg*

Biochemie – Übungsfragen. Von H. M. RAUEN. Heidelberger Taschenbücher, Band 53. VIII + 123 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Geheftet DM 9,80. – Dieses kleine Buch hat das Ziel, durch 1163 Übungsfragen die Vorbereitung auf das Examen für physiologische Chemie zu erleichtern. Das Buch ist vor allem für Mediziner gemeint, ist aber auch für ein breiteres Studentenpublikum geeignet. Es stützt sich auf eine Anzahl führender Lehrbücher für Biochemie und physiologische Chemie. – Ich bin überzeugt, daß dieses Buch seine Aufgabe erfüllen und Erfolg haben wird.

G. Semenza

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Modern Separation Methods of Macromolecules and Particles. Von T. GERRITSEN. Progress in Separation and Purification, Vol. 2. XII + 250 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 149 s.

Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 6. Herausgegeben von M. GRAYSON und E. J. GRIFFITH. 400 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 260 s.

Manuel suisse des denrées alimentaires. Méthodes pour l'analyse et l'appréciation des denrées alimentaires et des objets usuels. Premier volume – Partie générale. Cinquième édition entièrement nouvelle. Ouvrage élaboré sur mandat du Conseil fédéral par la Commission du Manuel suisse des denrées alimentaires et le Service fédéral de l'hygiène publique. XX + 880 pages. Centrale fédérale des imprimés et du matériel, Berne 1969. Relié (vgl. Besprechung der deutschen Ausgabe in *Chimia 20* [1966] 97).

Enzyme und Ernährung. Vorträge der 2. gemeinsamen Arbeitstagung der Deutschen Gesellschaft für Ernährung, der Österreichischen Gesellschaft für Ernährungsforschung und der Schweizerischen Gesellschaft für Ernährungsforschung, vom 11. bis 14. September 1968 in Konstanz. Herausgegeben von N. ZÖLLNER. Supplementum 8 der Zeitschrift für Ernährungswissenschaft. VI + 144 Seiten. Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1969. Kartoniert DM 40,–.

Allgemeine Chemie für Mediziner und Biologen. Von F. SEELICH und ELSE GRÜNDIG. X + 274 Seiten. Verlag Urban & Schwarzenberg, München/Berlin/Wien 1969. Kartoniert DM 17,80.

Time-of-Flight Mass Spectrometry. Proceedings of the First European Symposium on Time-of-Flight Mass Spectrometry held at Salford, July 1967. Herausgegeben von D. PRICE und J. E. WILLIAMS. X + 278 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1969. Gebunden 100 s.

Equilibrium Properties of Aqueous Solutions of Single Strong Electrolytes. Von E. A. GUGGENHEIM und R. H. STOKES. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics. XII + 148 Seiten. Pergamon Press, Oxford 1969. Gebunden 70 s.

Rechnen in der Chemie. Von W. WITTENBERGER. Teil II: *Chemisch-technisches und physikalisch-chemisches Rechnen unter Berücksichtigung der höheren Mathematik*. 3., durchgesehene Auflage. X + 498 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1969. Gebunden DM 54,–.

Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung, Band 6. Herausgegeben von H.-J. CANTOW und Mitarbeitern. III + 574 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 172,–.

Topics in Heterocyclic Chemistry. Herausgegeben von R. N. CASTLE. 264 Seiten. Intersience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 140 s.

Die schonende Destillation. Von W. FRANK und H. D. KUTSCHE. Buchreihe «Verfahrenstechnik», Band 2. 320 Seiten. Kraußkopf-Verlag, Mainz 1969. Gebunden DM 86,–.

Synthesis of Penicillin, Cephalosporin C and Analogs. Von M. S. MANHAS und A. K. BOSE. New Directions in Organic Chemistry. Herausgegeben von A. K. BOSE. XIV + 118 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden $ 8.75.

Elementary Quantitative Chemistry. Von E. S. GILREATH. 222 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco 1969. Broschiert 32 s.

Fortschritte der Arzneimittelforschung, Vol. 13. Herausgegeben von E. JUCKER. 413 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1969. Gebunden Fr. 118.–.

Transfer and Storage of Energy by Molecules, Vol. 2: *Vibrational Energy*. Herausgegeben von G. M. BURNETT und A. M. NORTH. XX + 410 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 140 s.

Advances in Organic Chemistry. Methods and Results, Vol. 6. Herausgegeben von E. C. TAYLOR und H. WYNBERG. 432 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 215 s.

Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure. Von K. H. NÄSER. 11., verbesserte Auflage. 448 Seiten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969. Gebunden MDN 19,50.

The Chemistry of Carboxylic Acides and Esters. Herausgegeben von S. PATAI. The Chemistry of Functional Groups. XIV + 1155 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 300 s.

Advances in Chromatography, Vol. 8. Herausgegeben von J. C. GIDDINGS und R. A. KELLER. XVI + 400 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden $ 18.75.

Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 5. Herausgegeben von P. L. WALKER. XII + 388 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden $ 22.75.

*Répercussions du gaz naturel sur la consommation d'énergie dans la zone européenne de l'*OCDE. Herausgegeben von der Organisation de Coopération et de Developpement Economiques (OCDE). 203 Seiten. OCDE, Paris 1969. Broschiert.

Fibres artificielles et synthétiques. Production, consommation et capacité. 48 Seiten. Herausgegeben von der Organisation de Coopération et de Développement Economiques, Paris 1969.

Organic Photochemistry, Vol. 2. Herausgegeben von O. L. CHAPMAN. XII + 230 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden $ 13.75.

Vinyl Polimerization, Part II. Herausgegeben von G. E. HAM. Kinetics and Mechanisms of Polymerization Series, Vol. 1. XIV + 416 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden $ 22.50.

Methods in Free-Radical Chemistry, Vol. 2. Herausgegeben von E. S. HUYSER. XII + 242 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden $ 12.75.

Solid State Surface Science, Vol 1. Herausgegeben von M. GREEN. XII + 420 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden $ 18.50.

The International Chemistry Directory 1969-70. People, Events, Publications. Institutions, Organizations, Research. 800 Seiten. Verlag Benjamin, New York 1970. Gebunden $ 35.00, paperbound $ 12.50.

Comprehensive Chemical Kinetics. Herausgegeben von C. H. BAMFORD und C. F. H. TIPPER. Verlag Elsevier, Amsterdam/London/New York 1969. Vol. 1: *The Practice of Kinetics*. XIV + 450 Seiten. Gebunden Dfl. 95.00. – Vol. 2.: *The Theory of Kinetics*. XIII + 486 Seiten. Gebunden Dfl. 100.00. – Vol. 3: *Formation and Decay of Excited Species*. XII + 300 Seiten. Gebunden Dfl. 70.00 (es sollen insgesamt 17 Bände erscheinen).

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Pigmente für die Lack- und Anstrichfarben-Industrie

Die bestehenden Sortimente der SANDOZ AG wurden mit einer Reihe neuer Produkte erweitert. Einerseits konnten dadurch nuancenmäßige Lücken in den einzelnen Sortimenten geschlossen werden, andererseits entsprechen die neuen Pigmente den Forderungen und Wünschen der Verbraucher.

Außerdem hat SANDOZ kürzlich auch eine ganze Gamme organischer Pigmente vorgestellt: die

® Sandorin-Pigmente

Diese neue Farbstoffreihe umfaßt ausgesprochene «Echtpigmente», erfüllen sie doch durchwegs die hohen Ansprüche bezüglich Echtheiten und Verarbeitungseigenschaften, die von den Herstellern von Auto- und hochwertigen Industrielacken, von licht- und wetterechten Anstrichmedien sowie hochwertigen Druckfarben gestellt werden.

Farbstoff	Pigmenttyp	Spezielle Eigenschaften
Sandorinbrillantrot 5 BL	Chinacridon-Pigment	
Sandorinbordeaux 2 RL	Thioindigo-Pigment	
Sandorinviolett BL	Dioxazin-Pigment	Besonders farbstark
Sandorinblau BNF	Kupferphthalocyanin-Pigment in stabiler α-Form	Speziell flokulations- und aromatenbeständig; sehr gutes Fließverhalten in Tiefdrucktinten
Sandorinblau 2 GLS	Kupferphthalocyanin-Pigment in stabiler β-Form	Speziell für Normcyan im Druckfarbensektor; sehr reine Nuance
Sandoringrün GLS	Kupferphthalocyanin-Pigment	

Alle Sandorin-Pigmente zeichnen sich durch ihre weiche Textur und brillante Nuancen aus, sind ausgezeichnet licht- und wetterecht sowie sehr gut überlackierbar, ausblüh-, hitze-, säure- und alkalibeständig. Ihre vorzügliche Benetz- und Dispergierbarkeit gewährleistet eine ebenso rasche wie einfache Verarbeitung in den verschiedensten Substraten.

Entsprechend ihren Eigenschaften und Echtheiten ergeben sich als wichtigste Einsatzgebiete für die Sandorin-Pigmente: alle Arten von physikalisch und chemisch trocknenden Lacken (also auch Einbrenn- und 2-Komponentenlacke). In der Druckfarbenindustrie eignen sie sich für Buch-, Offset-, Tief-, Flexo- und Siebdruckverfahren.

Die Sandorin-Pigmente sind in Pulverform, davon der größte Teil als «FP-Qualität», speziell für Lebensmittelverpackungen, lieferbar.

Die ® Graphtol-Farbstoffe

stellen spezielle Pigmente für die Lack-, Anstrich- und Druckfarbenindustrie dar und sind allgemein durch sehr gute Licht-, Hitze-, Überlackier- und Ausblühbeständigkeit sowie gute Fließeigenschaften charakterisiert. Das Sortiment konnte mit drei weiteren Gelbmarken erweitert werden:

Graphtolgelb 2 GRL — ein besonders farbstarkes Disazo-Pigment. Verfügt über ausgezeichnete Transparenz und gute Fließeigenschaften. Eignet sich speziell für Normgelb im Druckfarbensektor.

Graphtolgelb GRBL — ein Disazo-Pigment, das sich sehr gut für bleifreie Lacke und Anstrichfarben eignet. Als Druckfarbe besitzt es besonders gute Fließeigenschaften.

Graphtolgelb RCL — ebenfalls ein Disazo-Pigment. Hohe Farbkraft, sehr gute Transparenz.

Als Spezialfarbstoff für *Kugelschreibertinten* wurde *® Savinylblau* 3 GLS geschaffen. Es besitzt sehr gute Löslichkeit in Carbitol, 1,2-Propandiol und Benzylalkohol usw. Durch seine grünstichige Nuance, hohe Farbstärke und Reinheit – zurückzuführen auf einen sehr geringen Gehalt an farbstofffremden Verunreinigungen – ist es für die Verwendung in Kugelschreibertinten besonders geeignet.

Das Sortiment der binderfreien *Universalabtönpasten*, die *® Pintasol-Pigmente*, wurde durch vier neue Vertreter ergänzt:

Pintasolgelb WL 11 Paste — Enthält als Basis-Pigment einen Azofarbstoff mit sehr guter Hitze- und Migrationsbeständigkeit und eignet sich deshalb auch für Kunstharz-Einbrennlacke. Pintasolgelb WL 11 Paste ist ein selbst in stärksten Aufhellungen licht- und wetterechtes Pigment mit neutraler Nuance.

Pintasolgelb L 15 Paste — liegt ebenfalls ein Azofarbstoff als Basis-Pigment zugrunde. Das äußerst reine und sehr farbstarke, rotstichige Gelb mit vorzüglicher Lichtechtheit findet Verwendung für alle gängigen Anstrichmedien in der Lack- und Farbenindustrie, beim Einfärben von Bodenspachtelmasse und – im Druckfarbensektor – als Einfärbe- und Nuancierelement für wäßrige Druckfarben.

Pintasolrot WL 31 Paste — dessen Basispigment ein anthrachinoider Küpenfarbstoff bildet, besitzt eine reine, gelbstichige Nuance und verfügt über vorzügliche Licht- und Wetterechtheiten, so daß es zum Abtönen von Fassadenfarben besonders geeignet ist.

Pintasolumbra gebrannt WL 71 Paste — enthält ein anorganisches Basis-Pigment und ergibt deshalb auch in hellsten Tönen licht- und wetterechte Ausfärbungen.

Weiter wurde das ® Artilen-Sortiment durch *Artilengelb* RCL, ein außerordentlich farbstarkes Azogelb-Pigment mit den bekannten Eigenschaften und Echtheiten der Artilen-Farbstoffe, ergänzt.

Die Artilen-Marken – organische und anorganische Pigmentfarbstoffe in Teigform – dienen dank ihrer vorzüglichen Dispergierbarkeit zum Einfärben aller wäßrigen Anstrichfarben mit den verschiedensten Bindemitteln. Sie können aufgrund der relativ dünnflüssigen Teigform direkt in die Anstrichmedien eingerührt werden und ergeben nach kurzem Rühren stippenfreie und einheitlich eingefärbte Anstrichfarben.

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® Cartasolblau 4 GF flüssig
Cartasolblau 4 GF Granulat

Mit diesem neuen, ebenfalls speziell zum Färben von Papier entwickelten Produkt ergänzt die SANDOZ AG, Basel, ihre Reihe der Cartasol-Farbstoffe. Wie Cartasolgelb 3 GF und RF sowie Cartasoltürkis B-GL ist auch Cartasolblau 4 GF in flüssiger und in der nichtstäubenden Granulatform lieferbar. Diese letztere verfügt über eine außerordentlich hohe Kaltwasserlöslichkeit und gute Benetzbarkeit: sie läßt sich deshalb direkt dem Papierstoff im Pulper, Holländer oder in der Mischbütte zusetzen. Ein Lösen oder – im Falle der flüssigen Marke – ein Verdünnen ist nicht notwendig. Cartasolblau 4 GF ergibt praktisch farblose Abwässer, neigt nur wenig zum Melieren und zu farbiger Zweiseitigkeit und ist unempfindlich gegen *p*H-Schwankungen, Vorleimung bzw. Vorfixierung. Es liefert Färbungen mit reiner Nuance und guten Licht- und Naßechtheiten.

Der neue Farbstoff eignet sich für Masse- und Tauchfärbungen, zum Einfärben von Streichmassen sowie – vor allem in der flüssigen Form – für die kontinuierliche Färbeweise.

Erratum

Im Artikel von R. DAGON und C. NORDMANN in *Chimia 23* (1969) 396, rechte Spalte, 6. bis 9. Zeile, muß es richtig heißen: Dans un ballon, refroidi à 0°, muni d'un agitateur et d'un thermomètre, on introduit 425 g d'acide nitrique à 60%, débarassé de ses «vapeurs nitreuses» par une trace d'urée, *3 g de peroxydisulfate d'ammonium*, 75 g d'acrylonitrile distillé à pression réduite..., usw.

CHIMIA Vol. 24 Fasc. 2-1970 Pag. 49–88

Oxide und Oxidhydroxide des drei- und vierwertigen Mangans*

Von R. Giovanoli und E. Stähli

Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

Abstract

The cryptocristalline manganese oxides and oxidehydroxides have been investigated by means of focusing X ray cameras, electron microscopy, electron diffraction, thermoanalysis and classical analytical methods. Morphology, structure and reactivity of these products were compared.

The authors find that only two true MnO_2 modifications (mineral species) exist, namely, ramsdellite (no greek sign attributed), and pyrolusite (= polianite, β-MnO_2).

All other products do not have the analytical composition $MnO_{2,000}$, or they are varieties of the two modifications mentioned to which they can be attributed by means of MoK_α radiation patterns. A common series is known as the mineral nsutite (γ-MnO_2) which forms large deposits e.g. in Nsuta (Ghana).

Another group, known hitherto as "δ-MnO_2" or birnessite may be attributed to a layer structure hydroxide of the analytical composition $Mn_7O_{13}, 5\,H_2O$ which differs distinctly from the mentioned true MnO_2 modifications. Disperse varieties approach the composition $MnO_{\approx 2}$ and may, incidentally, appear amorphous though they are not.

A third group may be distinguished from the second in that Na^+ ions are lattice constituants and cause a distortion of the basically hexagonal densest oxygen packing to at least orthorhombic structure. Disperse varieties may look similar to those of the second group, in terms of powder patterns, but are by far more stable towards, e.g., organic reducing agents, or thermal decomposition, or when subject to a vacuum.

1 Einleitung

Verbindungen, deren analytische Zusammensetzung auf eine Annäherungsformel MnO_2 hinausläuft, werden technologisch als «Braunsteine» zusammengefaßt, welcher Terminus unseres Wissens allerdings nur in der deutschen Sprache existiert. Wir werden nachstehend das Wort «Braunsteine» tunlichst umgehen und uns zunächst mit einer grob skizzierten Übersicht der Oxide und Oxidhydroxide des Mangans und verwandter, komplizierter Verbindungen im Sinne der Klockmannschen Terminologie befassen. Im mineralogischen Schrifttum scheint sich die Klockmannsche Terminologie durchzusetzen, wie sie z.B. von H. Strunz[1,2] und weitgehend auch von A.G. Betechtin[3] und I. Kostov[4] gebraucht wird.

Dieser Terminologie folgend, kann man für die «Braunsteine» etwa nachstehende Abgrenzungen treffen:

1. Die thermodynamisch stabile Phase der Zusammensetzung MnO_2 ist der Polianit (= Pyrolusit), der als primäre Bildung in sichtbaren Kristallen auftritt und ebenso synthetisierbar ist. Diese Kristallart wird allgemein als β-MnO_2 bezeichnet und besitzt den Rutiltyp.
2. Eine weitere, jedoch metastabile Kristallart derselben Zusammensetzung ist der Ramsdellit, der als Mineral sehr selten und dessen Synthese umstritten ist[5,6,7,8,9]. Dieser Kristallart ist kein griechischer Buchstabe zugeordnet worden. – Sie besitzt den Diasportyp.
3. Alle übrigen Verbindungen besitzen *nicht* die Zusammensetzung $MnO_{2,000}$ und werden tunlichst als «Manganomelane» zusammengefaßt.
4. Die Manganomelane und ihre entsprechenden synthetischen Analoga können außer Mangan, Sauerstoff, Wasserstoff noch weitere Bestandteile enthalten.

Die Erscheinungsform der Minerale in dieser Gruppe hat mit derjenigen der synthetischen Produkte gemeinsam, daß sie weder morphologisch und kristalloptisch noch nach ihrem Elementenbestand, noch auf Grund ihres Röntgenpulverdiagramms allein hinreichend erfaßbar ist. Ihr Aussehen kann braun bis schwarz sein, feinpulvrig oder lehmartig, dendritisch oder traubignierig. Die Produkte sind nicht selten scheinbar röntgenamorph.

2 Aus der Strukturchemie des drei- und vierwertigen Manganions

Der Ramsdellit, im Diasportyp kristallisierend, weist gegenüber dem Diasportyp eine Besonderheit auf, da er keine Wasserstoffbrücken enthält; die Sauerstoff–Sauerstoff-Bindung über eine H-Brücke ist im Diaspor 2,65 Å lang, im Ramsdellit dagegen mit 3,34 Å signifikant länger. – Der Ramsdellit bzw. der Diasportyp kann übrigens, so gut wie der Rutiltyp, als einigermaßen ideale

* Gekürzte Fassung der Habilitationsschrift (Universität Bern) des erstgenannten Autors (R.G.).

[1] H. Strunz, *Mineralogische Tabellen*, Leipzig 1966.

[2] P. Ramdohr und H. Strunz, *Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie*, Enke, Stuttgart 1967.

[3] A.G. Betechtin, *Mineralogia*, Moskau 1950, deutsch: A.G. Betechtin, *Lehrbuch der speziellen Mineralogie*, 3. Auflage, Leipzig 1964.

[4] I. Kostov, *Mineralogia*, Sofia 1957, englisch: I. Kostov, *Mineralogy*, Edinburgh 1968.

[5] H. Bode und A. Schmier, *Naturwiss. 49* (1962) 465.

[6] C. Klingsberg und R. Roy, *Amer. Mineral. 44* (1959) 819.

[7] L.S. Dent Glasser und I.B. Smith, *Min. Mag. 35* (1965) 327.

[8] J. Lima-de-Faria und A. Lopes-Vieira, *Min. Mag. 33* (1964) 1024.

[9] L.S. Dent Glasser und I.B. Smith, *Amer. Mineral. 1968.*

hexagonale dichteste Packung von O^{2-}-Ionen betrachtet werden, deren Oktaederlücken zur Hälfte mit Me^{4+}-Ionen besetzt sind. Die Belegung der Oktaederlücken liegt hier in einer Anordnung vor, welche alternierende und über Ecken miteinander verknüpfte Oktaeder-*Doppel*ketten ergibt.

Im selben Gittertyp kristallisiert das seltene Mineral Groutit, das wir nachstehend jeweils als α-MnOOH bezeichnen[10, 11]*. Hier liegt das Mangan als *dreiwertiges Ion* vor, welches in allen seinen Verbindungen eine an sich oktaedrische Umgebung *beträchtlich* deformiert. So ist auch im Groutit das Koordinationsoktaeder ziemlich stark gestreckt. Ähnliche Verhältnisse treffen wir im Manganit γ-MnOOH[14, 15] und im α-Mn_2O_3[16] an, und besonders augenfällig ist diese Erscheinung schließlich im Hausmannit Mn_3O_4[17].

Hausmannit gehört in die Gruppe der Spinelle und läßt kubische Symmetrie erwarten. Aus dem Elementenbestand kann die Verbindung sowohl als 2,4- als auch als 2,3-Spinell formuliert werden; doch hat sich inzwischen weitgehend die zweite Alternative eingebürgert (vgl. z. B. Cotton und Wilkinson[18] oder Phillips und Williams[19]; Remy[20] verwendet noch die alte Formulierung). Da nun in diesem Gitter jedes einzelne Mn^{3+}-Ion seine an sich oktaedrische Umgebung tetragonal deformiert, resultiert als Superposition daraus eine pseudokubische, tetragonale Verzerrung des Spinells Hausmannit. Diese als Jahn-Teller-Effekt bezeichnete Erscheinung läßt sich auf die d^4-Elektronenkonfiguration des Mn^{3+}-Ions zurückführen und kann in Zweifelsfällen und unter gewissen Umständen als Nachweis für das Mn^{3+}-Ion neben gleichzeitig anwesendem vierwertigem Mangan herangezogen werden.

Die Verbindung MnOOH tritt sowohl in der Natur als auch bei Syntheseversuchen fast immer als Manganit (γ-MnOOH) auf. Dieser kristallisiert – wohl wegen eben der besonderen strukturellen Verhältnisse des Mn^{3+} – in einem sonst nirgends angetroffenen, eigenen Strukturtyp[14, 15], den man als erheblich deformierte Abwandlung des Rutiltyps bezeichnen darf.

* Wir verlassen damit, wie schon in [12], die Bezeichnungsweise von Feitknecht und Marti[13]; das dort mit «α» bezeichnete MnOOH ist also eine von Groutit verschiedene Kristallart. – α-MnOOH (Groutit) erhält auf diese Weise denselben griechischen Buchstaben wie die isotypen Verbindungen des Eisens, Aluminiums und Galliums.

[10] R. L. Collin und W. N. Lipscomb, *Acta Crystallogr. 2* (1949) 104.

[11] L. S. Dent Glasser und L. Ingram, *Acta Crystallogr. B 24* (1968) 1233.

[12] K. Bernhard, Lizentiatsarbeit, Bern 1967.
R. Giovanoli, K. Bernhard und W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta 51* (1968) 355.

[13] W. Marti, Dissertation, Bern 1944.
W. Feitknecht und W. Marti, *Helv. Chim. Acta 28* (1945) 129, 149.

[14] M. J. Garrido, *Bull. Soc. Franç. Minéral. 58* (1935) 225.

[15] M. J. Buerger, *Z. Kristallogr. 95* (1936) 163.

[16] R. Norrestam, *Acta Chem. Scand. 21* (1967) 2871.

[17] J. B. Goodenough und A. L. Loeb, *Physic. Rev. 98* (1955) 391.

[18] F. A. Cotton und G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, New York 1962, S. 697.

[19] C. S. G. Phillips und R. J. P. Williams, *Inorganic Chemistry*, Oxford 1965, Band II, S. 197.

[20] H. Remy, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 9. Auflage, Leipzig 1959, Band II, S. 254 (vgl. hierzu ferner: J. D. Dunitz und L. E. Orgel, *J. Physic. Chem. Solids 3* [1957] 20, 318).

3 Problemstellung

Die Strukturen des Ramsdellits, des Pyrolusits β-MnO_2, des Groutits α-MnOOH und des Manganits γ-MnOOH sind an Einkristallen vollständig aufgeklärt worden. Dasselbe gilt für die komplizierteren Kristallarten Chalkophanit $ZnMn_3O_7 \cdot 3\,H_2O$[21], Lithiophorit (Al, Li) $MnO_2(OH)_2$[22] und Kryptomelan $K_2Mn_8O_{16}$[23] sowie für eine Reihe mit dem Kryptomelan isotyper Minerale (siehe hierzu Strunz[1]), welche man der in der Einleitung genannten Gruppe der «Manganomelane» zurechnen kann.

In der Natur wie in Synthesenversuchen tritt nun aber eine überaus verwirrliche Vielfalt weiterer mehr oder weniger ähnlich erscheinender Verbindungen auf. Der technologische Oberbegriff «Braunsteine» hat daher nur sehr begrenzten Aussagewert. Nun hat die der Bruttoformel MnO_2 oft nahe kommende Zusammensetzung vieler Produkte Anlaß dazu gegeben, eine Vielzahl von MnO_2-Modifikationen aufzuzählen, so beispielsweise bei O. Glemser und Mitarbeiter[24].

In der vorliegenden Arbeit soll geprüft werden, inwieweit sich die vielen Modifikationen auf bloße Varietäten ein und desselben Strukturtyps oder allenfalls mehrerer Strukturtypen zurückführen lassen. Da von sämtlichen zu untersuchenden Verbindungen Einkristalle nicht zugänglich sind, muß über den Umweg chemischer Umsetzungen – tunlichst topochemischer oder topotaktischer Art – und unter Heranziehen von Elektronenmikroskopie, Elektronenbeugung, Röntgenpulvermethoden und Thermoanalyse vorgegangen werden.

4 Manganate (IV) mit Schichtengitter («δ-MnO_2»)

4.1 Allgemeines

Die eine der Hauptgruppen der synthetischen Manganoxide läßt sich auf ein *Schichtengitter* zurückführen, die andere auf *Kettengitter*. Die erstgenannte Verbindungsgruppe wurde in der Literatur teils als δ-MnO_2, teils als Mangan (II) manganat (IV), auch als Manganomanganit oder kurz Manganit bezeichnet.

Ohne auf die Vorgeschichte dieser Verbindungsgruppe in allen Einzelheiten einzugehen, wollen wir hier H. F. McMurdie[25] nennen, auf den die Bezeichnung δ-MnO_2

[21] A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr. 8* (1955) 165.

[22] ders., *l.c. 5* (1952) 676.

[23] A. Byström und A. M. Byström, *Acta Crystallogr. 3* (1950) 146. dies., *l.c. 4* (1951) 469. A. McL. Mathieson und A. D. Wadsley, *Amer. Mineral. 35* (1950) 99.

[24] O. Glemser, G. Gattow und H. Meisiek, *Z. anorg. allg. Chem. 309* (1961) 1. G. Gattow und O. Glemser, *l.c. 309* (1961) 18, 121.

[25] H. F. McMurdie, *Trans. Electrochem. Soc. 86* (1944) 313. H. F. McMurdie und E. Golovato, *J. Res. Nat. Bur. Stand. 41* (1948) 589.

zurückgeht und der eine bestimmte Varietät hievon in Kanada entdeckte, während wenig später W. BUSER und A. GRÜTTER andere Varietäten in Manganknollen der Tiefsee[26] und L. H. P. JONES und A. A. MILNE eine weitere Varietät in Schottland auffanden[27]. Wir haben während der Niederschrift dieser Arbeit u. a. auf einer glaskopfartigen Goethitstufe* ebenfalls Varietäten aus eben dieser Gruppe angetroffen.

W. FEITKNECHT und W. MARTI betrachteten das δ-MnO_2 bzw. das Mangan(II)manganat(IV) als aus einer Wechselstruktur aus geordneten Schichten oktaedrisch koordinierten 4-wertigen Mangans und ungeordneten Zwischenschichten aus $Mn(OH)_2$ und H_2O bestehend[13]. W. F. COLE, A. D. WADSLEY und A. WALKLEY[28] übernahmen im wesentlichen diese Deutung, während andere, hier nicht alle namentlich anzuführenden Autoren weitere Deutungsversuche unternahmen (vgl.[24]). O. GLEMSER[24] entschied sich für keine dieser Hypothesen.

Inzwischen hatten P. BRUNNER und W. FEITKNECHT[29] eine Verbindung Mn_5O_8 synthetisiert, deren Struktur H. R. OSWALD und M. WAMPETICH[30] unlängst beschrieben haben.

Da mithin außer dem Chalkophanit und dem Lithiophorit eine weitere von vierwertigem Mangan dominierte Kristallart eine durch Einkristall-Strukturaufklärung gesicherte Schichtstruktur zeigt, kann dieses Bauprinzip in der in diesem Kapitel zu beschreibenden Verbindungsgruppe kaum mehr als Ausnahme gelten.

4.2 Natriummangan(II,III)manganat(IV)

Wir konnten die von O. GLEMSER[24] in Frage gestellten Vorarbeiten[26] voll bestätigen[31]. Wir erhielten, wie schon MARTI[13], bei der raschen Oxydation einer frisch hergestellten $Mn(OH)_2$-Suspension in alkalischem Milieu unter ganz bestimmten Bedingungen nach dem Trocknen eine definierte Kristallart der analytischen Zusammensetzung $Na_4Mn_{14}O_{27}$, $9\,H_2O$. Auf Grund des Analysenbefundes muß es sich um ein Natriummangan(II, III)manganat(IV) handeln; der Vergleich mit früheren Autoren ergibt, daß diese Phase der früher als «7-Å-Manganit» bezeichneten entspricht und im übrigen den verhältnismäßig gut kristallinen «Idealtyp» der ganzen Gruppe der «δ-MnO_2» darstellt.

Die Kristallart $Na_4Mn_{14}O_{27}$, $9\,H_2O$ bildet längliche Plättchen, die in der elektronenmikroskopischen Durchlichtaufnahme gerieft erscheinen, bei der Wiedergabe als Kohlehüllabdruck jedoch eine glatte Oberfläche aufweisen.

Das Guinier-Röntgendiagramm dieser Kristallart kann mit folgender Zelle orthorhombisch indiziert werden:

$a = 8{,}54$ Å
$b = 15{,}39$ Å Dichte, berechnet: 3,88 g/cm³
$c = 14{,}26$ Å Dichte, gemessen: 3,56 g/cm³

Die genauere Prüfung zahlreicher Feinbereichselektronenbeugungen dieser Kristallart ergibt übrigens, daß die orthorhombische Überzelle in der (a,b)-Zone anhand der nicht selten auftretenden Überstrukturreflexe verifiziert werden kann.

Im Gegensatz zu der weiter unten zu besprechenden Kristallart Mn_7O_{13}, $5\,H_2O$ scheint das Gitter des Natriummangan(II, III)manganats(IV) mithin zur Hauptsache geordnet zu sein, wenngleich auch hier keineswegs von einer vollkristallinen Substanz gesprochen werden darf.

Der wichtigste Unterschied dieser Verbindung gegenüber dem Mn_7O_{13}, $5\,H_2O$ sind die ins Gitter eingebauten Natriumionen, von dem zum Teil nur 2-wertigen Mangan abgesehen. Wir sind der Meinung, daß dieses Natrium für die Deformation des pseudohexagonalen Gitters einerseits und für die verhältnismäßig große, später genauer zu betrachtende Stabilität der Verbindung andererseits verantwortlich ist. Da es sich bei diesem Natrium somit um einen essentiellen Bestandteil der Elementarzelle handelt und nicht etwa nur um adsorbierte Fremdkationen oder leicht austauschbare, zeolithisch gebundene Bestandteile, muß die Bezeichnung δ-MnO_2 für diese Verbindung und alle ihre schlechter kristallinen Varietäten fallengelassen werden.

Da von der Verbindung $Na_4Mn_{14}O_{27}$, $9\,H_2O$ keine Einkristalle erhalten werden konnten, war eine vollständige Strukturaufklärung nicht möglich. Immerhin kann die ursprünglich von W. FEITKNECHT und W. MARTI[13] vorgeschlagene Struktur auf Grund unserer Unterlagen[31] in ihren wesentlichen Grundzügen bestätigt und darüber hinaus verfeinert werden. Im Hinblick auf die enge genetische Verwandtschaft zum Chalkophanit und Lithiophorit ebenso wie auf die Strukturverwandtschaft mit diesen Kristallarten sowie mit Mn_5O_8 und $Cd_2Mn_3O_8$ kommt dem Vorschlag von E. STÄHLI[31] ein hoher Wahrscheinlichkeitsgehalt zu.

Projiziert man die von E. STÄHLI vorgeschlagene Struktur längs der c-Achse, so erhält man die Abb. 1, welche der Einfachheit halber in einer unverzerrt hexagonalen Metrik gezeichnet wurde.

Aus Abb. 1 geht der Zusammenhang zwischen hexagonaler Subzelle und orthorhomischer Überzelle hervor. Sicherlich unzutreffend sind jedoch beide dargestellten

* Für die Überlassung dieser Leihgaben aus dem Naturhistorischen Museum Bern sind wir Herrn Dr. H. A. STALDER zu Dank verpflichtet.

[26] A. GRÜTTER, Dissertation, Bern 1957. P. GRAF, Dissertation, Bern 1954. W. BUSER, P. GRAF und W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 2322. W. BUSER und P. GRAF, *l.c. 38* (1955) 810. W. BUSER und A. GRÜTTER, *Schweiz. mineralog.-petrogr. Mitt. 36* (1956) 49. A. GRÜTTER und W. BUSER, *Chimia 11* (1952) 132.

[27] L. H. P. JONES und A. A. MILNE, *Min. Mag. 31* (1956) 283.

[28] W. F. COLE, A. D. WADSLEY und A. WALKLEY, *Trans. Faraday Soc. 92* (1947) 133. A. D. WADSLEY, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 1781. A. D. WADSLEY und A. WALKLEY, *Res. Pure Appl. Chem. 1* (1951) 203.

[29] P. BRUNNER, Dissertation, Bern 1962.

[30] H. R. OSWALD, W. FEITKNECHT und M. J. WAMPETICH, *Nature 207* (1965) 72. H. R. OSWALD und M. J. WAMPETICH, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 2023.

[31] E. STÄHLI, Dissertation, Bern 1968. R. GIOVANOLI, E. STÄHLI und W. FEITKNECHT, *Chimia 23* (1969) 264 und *Helv. Chim. Acta 53* (1970), im Druck.

Varianten für die Lage der unbesetzten Hauptschichtoktaeder. In 4.4 wird eingehender darauf eingegangen, daß die selektiven Reflexverbreiterungen bzw. die Fehlordnungsphänomene in der Elektronenbeugung eine vollständige Ordnung in dem in Abb. 1 dargestellten Sinn ausschließen.

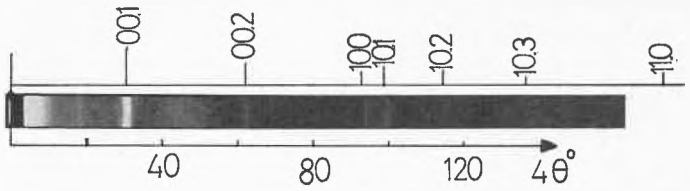


Abb. 2. Guinier-Röntgendiagramm von Mn_7O_{13}, $5\,H_2O$. Die Indizierung bezieht sich auf die hexagonale Pseudozelle

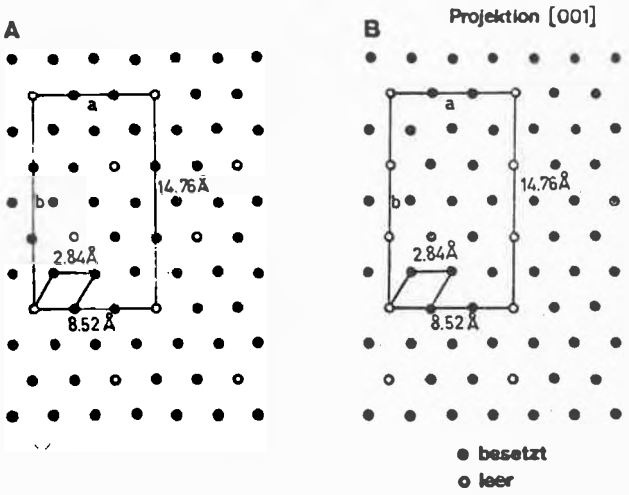


Abb. 1. Projektion längs der c-Achse von $Na_4Mn_{14}O_{27}$, $9\,H_2O$; zwei geordnete Verteilungen der unbesetzten Oktaeder der Hauptschicht sind gezeigt

4.3 Mangan(III)manganat(IV)

Seit W. Feitknecht und W. Marti[13] ist bekannt, daß Natriummangan(II,III)manganat(IV) in heißer, verdünnter Salpetersäure in γ-MnO_2 übergeht, worauf wir noch zurückkommen werden.

Im Laufe solcher Umsetzungen fanden wir nun als Zwischenprodukt eine neue Kristallart, die topotaktisch aus dem Ausgangsprodukt $Na_4Mn_{14}O_{27}$, $9\,H_2O$ entsteht, mithin von diesem morphologisch nicht zu unterscheiden ist, aber die analytische Zusammensetzung Mn_7O_{13}, $5\,H_2O$ aufweist.

Das Röntgendiagramm (Abb. 2) läßt sich mit folgender hexagonaler Elementarzelle indizieren:

$$a = 2{,}84\ \text{Å} \qquad D_{\text{rö.}} = 3{,}72\ \text{g/cm}^3$$
$$c = 7{,}27\ \text{Å} \qquad D_{\text{gemess.}} = 3{,}66\ \text{g/cm}^3$$

Wir werden von hier an öfters von einem «formalen Oxydationsgrad» sprechen und meinen damit das Atomverhältnis $\frac{O}{Mn}$, welches übrig bleibt nach der Subtraktion aller übrigen Bestandteile. Beispielsweise hat die Verbindung MnOOH, die man formal auch als Mn_2O_3, H_2O schreiben kann, nach Subtraktion der Wassermolekel ein O : Mn-Verhältnis von 1,5, was wir mit dem Oxydationsgrad 1,5 vereinfachend angeben.

Der Oxydationsgrad 2,000 gilt für reine Mangandioxide, der Oxydationsgrad 1,500 für reine Mangan(III)oxidhydroxide. Wo immer gekoppelter Ersatz von Mn^{4+}/Mn^{3+} und O^{2-}/OH^- auftritt oder neben 4- auch niedrigerwertiges Mangan in ein Gitter eingebaut ist, ist die Angabe des Oxydationsgrads nützlich.

Die Verbindung Mn_7O_{13}, $5\,H_2O$ weist einen analytisch bestimmten Oxydationsgrad von 1,864 und einen aus der Formel zurückgerechneten Oxydationsgrad von 1,857 auf, was im Rahmen der Analysengenauigkeit befriedigend übereinstimmt und darauf hinweist, daß – wie schon beim Natriummangan(II, III)manganat(IV) – außer 4wertigem Mangan noch niedrigerwertiges Mangan vorhanden sein muß.

Aus der außerordentlich strukturtreuen (im strengsten Wortsinn topotaktischen) Umsetzungsreaktion schließen wir auf eine Strukturverwandtschaft zwischen den beiden Manganaten, was übrigens auch aus den Elektronenbeugungen hervorgeht: Die Elementarzelle des natriumfreien Produkts ist die unverzerrt hexagonale Subzelle des orthorhombischen Ausgangsprodukts.

Aus der Ähnlichkeit der Elektronenbeugungen der beiden Manganate – die eine Beugung ist unverzerrt hexagonal, die andere um wenige % deformiert – folgt, daß man die beiden Verbindungen nur röntgenographisch in befriedigender Weise auseinanderhalten kann, zumal die Überstrukturreflexe der natriumhaltigen Verbindung in der Elektronenbeugung durchaus nicht immer auftreten. Um so stärker fällt in den Elektronenbeugun-

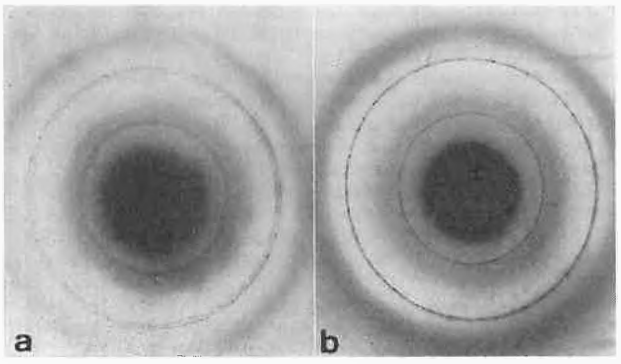


Abb. 3. Ringbeugung von Natriummangan(II,III)manganat(IV) mit Reflexaufspaltung (links) bzw. von Mangan(III)manganat(IV) ohne Reflexaufspaltung (rechts)

gen bei beiden Verbindungen ein Phänomen ins Gewicht, das im nächsten Abschnitt genauer beschrieben wird.

In der Elektronenbeugung können die beiden Kristallarten immerhin unter der Voraussetzung identifiziert werden, daß man nicht einen einzelnen Kristall ausblendet, sondern eine Ringbeugung des ganzen Gesichtsfeldes aufnimmt. Dann ist die Aufspaltung der $hk0$-Reflexe bei der natriumhaltigen Kristallart nicht zu übersehen (Abb. 3).

4.4 Fehlordnung in Manganaten (IV) mit Schichtgitter

In den bisherigen Kapiteln wurde schon mehrfach darauf hingewiesen, daß die beiden Manganate (IV) mit Schichtgitterstruktur nicht vollkristallin sind.

Vor allem längs der c-Achse, aber auch innerhalb der Plättchenebenen (a,b) liegen Gitterstörungen vor. Diese äußern sich in einer sehr häufig beobachteten Schar paralleler, zum Teil durch das ganze Diagramm von einem Reflex zum nächsten durchlaufender Schwärzungsstreifen (Abb. 4).

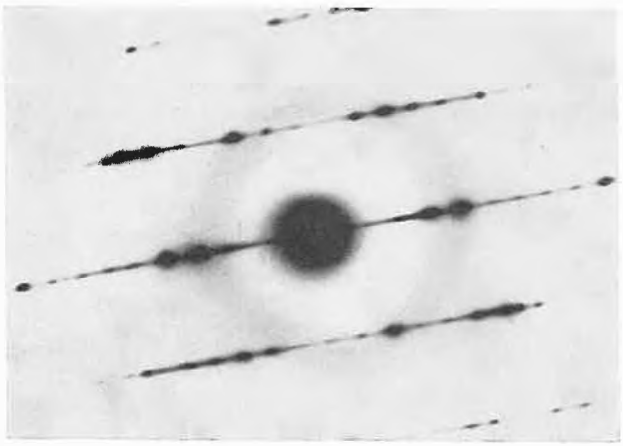


Abb. 4. Feinbereichselektronenbeugung eines einzelnen Plättchens von Mn_7O_{13}, $5H_2O$ mit *streaks*

Dieses in der Literatur mit dem englischen Terminus «*streaking*» bzw. «*streaks*» bezeichnete und wohlbekannte Phänomen scheint mit der eingangs genannten Riefung der Plättchen direkt zusammenzuhängen. Die Richtungen beider Erscheinungen stehen in der Plättchenzone senkrecht aufeinander.

Wir halten dafür, daß diese Riefung nicht Dickenunterschiede anzeigt, sondern durch Fehlordnungskontrast zustande kommt. Durchgehende reziproke Gitterstäbe solcher Art, die einem sonst ausgeprägten reziproken Gitter überlagert sind, können auf verschiedenartige Ursachen zurückgehen.

Beispielsweise erzeugen Wechselstrukturen, im Extremfall sogar Phasengemenge mit lamellenartigen, parallelen, etwa 40 bis 100 Å schmalen, nahe verwandten Gefügen senkrecht zur Lamellenrichtung solche *streaks*. Aber auch eine Fehlordnung der Art, daß Gitterbausteine um einen konstanten Betrag aus ihrer Ideallage in einer Richtung oder entgegengesetzt zu dieser Richtung herausgerückt sind, erzeugt gleiche Beugungsphänomene senkrecht zu dieser Richtung.

Auch die Zusammenlagerung von Punktfehlern – beispielsweise Vakanzen – längs einer Richtung zu Aggregaten von mehreren Einheitsperioden Ausdehnung in dieser Richtung und nur einer einzigen Elementarperiode Ausdehnung senkrecht dazu führt zu *streaks* ähnlich den beobachteten. Formal kann in diesem Falle die Punktfehleraggregation als Quasi-Bauelement eines Gitters betrachtet werden, das das Matrix-Gitter überlagert; derjenigen Richtung, in der dieses Quasi-Bauelement eine Ausdehnung von mehreren Elementarperioden der Matrix aufweist, entspricht im reziproken Raum eine kurze Ausdehnung, während der Richtung senkrecht dazu, in der dieses Quasi-Bauelement nur eine Ausdehnung einer einzigen Elementarperiode des Matrixgitters aufweist, eine unendlich große Ausdehnung im reziproken Raum entspricht[32].

Schließlich ist noch die Möglichkeit zu erwägen, ob die beobachteten Plättchen am Ende gar nicht Einkristalle sind, sondern vollkommen parallel orientierte, floßartige Aggregationen dünnster Nadeln oder Lamellen. Dieweil die exakte mathematische Untersuchung der oben dargelegten Möglichkeiten ziemlich aufwendig ist[32], kann diese letztgenannte Möglichkeit auf experimentellem Wege mittels Ultradünnschnitten näher beleuchtet werden:

Aus den Kristallen des Natrium(II, III)manganats(IV) bzw. des Mangan(III)manganats(IV) lassen sich durch geeignete, in einem späteren Abschnitt zu besprechende Umsetzungen aus γ-MnOOH (Manganit) bestehende, floßartige Nadelbündel bei weitgehender äußerlicher Formerhaltung herstellen. Die Orientierung in diesen Faserbündeln geht so weit, daß die Feinbereichselektronenbeugung Einkristalldiagramme vortäuscht, und nur die sehr starke Reflexverbreiterung im Röntgendiagramm in Verbindung mit dem schließlichen Zerfall dieser Aggregate gibt einen Hinweis auf den wirklichen Sachverhalt.

Mikrotomschnitte solcher Produkte zeigen nun im Vergleich zu Dünnschnitten an der unveränderten Ausgangssubstanz, daß Aggregate paralleler Nadeln beim Schneideprozeß um geringfügige Beträge – aber doch merklich – auseinandergezerrt werden, daß dagegen die Ausgangssubstanz $Na_4Mn_{14}O_{27}$, $9H_2O$ bzw. Mn_7O_{13}, $5H_2O$ das Schneiden anscheinend unversehrt übersteht (Abb. 5).

Aus dieser Gegenüberstellung darf geschlossen werden, daß die Riefung in der Direktaufnahme des Natriummangan(II, III)manganats(IV) wohl einem der erörterten Fehlordnungs-Kontrastphänomene zugeschrieben

[32] R. Hosemann und S. N. Bagchi, *Direct Analysis of Diffraction by Matter*, Amsterdam 1962. C. A. Taylor und H. Lipson, *Optical Transforms*, London 1964. C. A. Taylor, *2nd Prague Microsymposium on the Structure of Organic Solids 1968*, Butterworths, London 1969, S. 533.

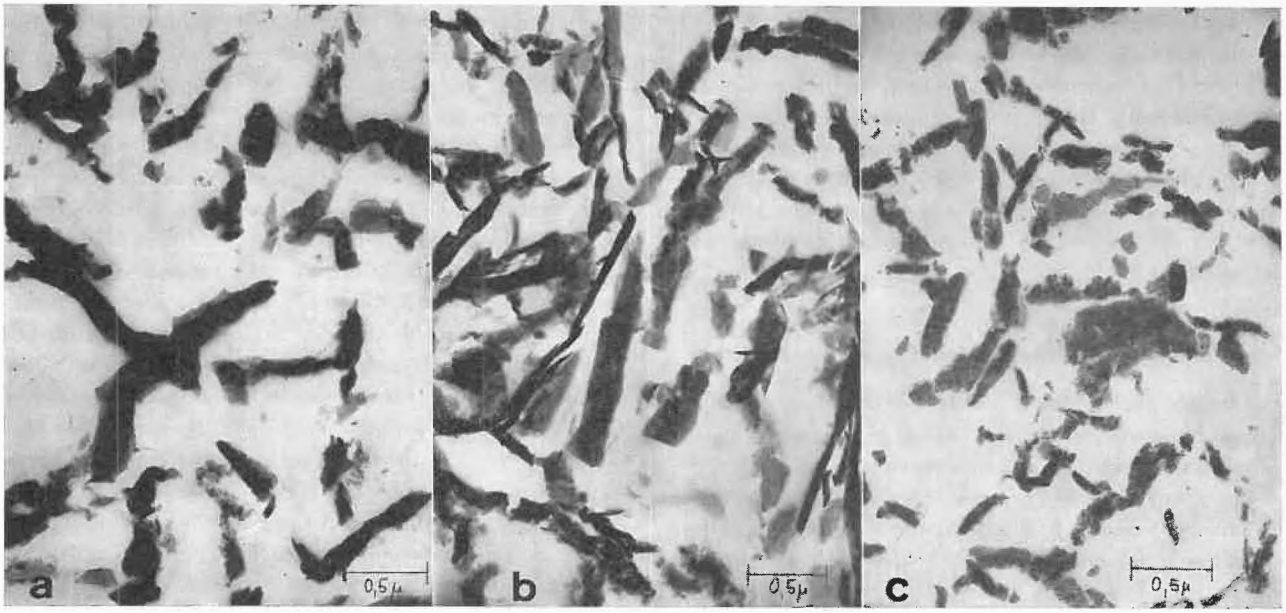


Abb. 5. Ultramikrotomschnitte von $Na_4Mn_{14}O_{27}$, $9H_2O$ (a), Mn_7O_{13}, $5H_2O$ (b) sowie von topotaktisch und unter sehr milden Bedingungen entstandenen γ-MnOOH-Aggregaten (c)

werden muß. Dasselbe wird im wesentlichen für das Mangan(III)manganat(IV) Gültigkeit besitzen, wenngleich diese Verbindung gelegentlich etwas angegriffen ist und echte Beschädigungen der Kristalle vorkommen.

Man kann abschließend noch die naheliegende Frage aufwerfen, auf welche Weise ein verhältnismäßig gutes Guinier-Röntgendiagramm zustande kommen kann, wenn schon die Elektronenbeugung eines Einkristalls so ausgesprochene Reflexdeformation aufweist. Zur Beantwortung dieser Frage sind in Abb. 6 mehrere Elektronenbeugungen zusammengestellt, die ein und dieselbe Stelle eines bestimmten Präparats bei verschieden weitem Bildausschnitt repräsentieren. Die Beugungsreihe zeigt, wie aus der Superposition mehrerer Plättchen von Natriummangan(II,III)manganat(IV) am geometrischen Ort aller Kreuzungspunkte der *streaks* ein Beugungsring entsteht. Das letzte Diagramm aus der Reihe, im Breitstrahl entstanden, unterscheidet sich scheinbar nicht von einem normalen Ringdiagramm eines ungestörten Gitters. Bei vergleichender Betrachtung der ganzen Bildreihe kann aber unschwer die *extreme Zunahme des diffusen Untergrunds* beobachtet werden; je größer man den Bildfeldausschnitt wählt, desto schlechter wird das Kontrastverhältnis zwischen Reflexen und Untergrundschwärzung. Im vollständigen Ringdiagramm ebenso wie im Guinier-Röntgendiagramm würde man, kennte man nicht den Sachverhalt auf Grund der Feinbereichselektronenbeugung, auf einen erheblichen «amorphen Anteil» schließen, der die Untergrundschwärzung erzeugt.

(Der Vollständigkeit halber sei noch vermerkt, daß zufolge der vollkommenen Ausrichtung aller Plättchen senkrecht zur Einfallsrichtung des Elektronenstrahls nur die $h0.0$- und die $hk.0$-Reflexe beobachtbar sind, in Analogie beispielsweise zu Elektronenbeugungen an Tonmineralen.)

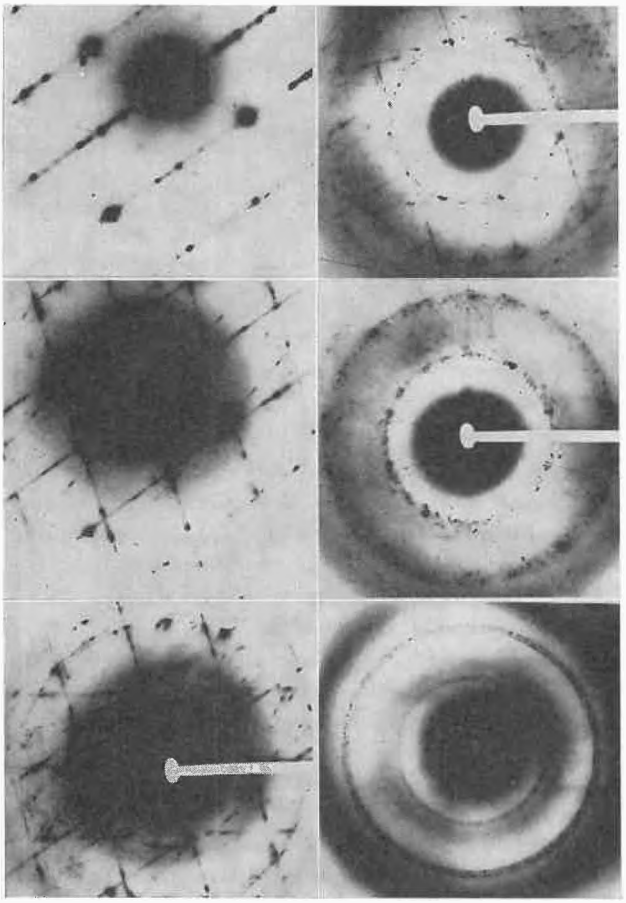


Abb. 6. Elektronenbeugungsserie von Natriummangan(II,III)manganat(IV) mit von oben links nach unten rechts zunehmendem Bildfeldausschnitt

4.5 Thermisches Verhalten des $Mn_7O_{13}, 5H_2O$

Die Gewichtsabnahme auf der Thermowaage verläuft rascher als beim Natriummangan(II,III)manganat(IV); dabei bricht das Gitter (anders als bei jenem) vollkommen auseinander, und es entsteht ein äußerst feinteiliges Produkt mit rudimentärem Kettengitter, das der im nächsten Hauptkapitel näher beschriebenen Wechselstruktur β-γ-MnO_2 zugeordnet werden muß. Das Pulver-Röntgendiagramm zeigt wenige, stark verbreiterte Reflexe und gibt schließlich die Herausbildung der zunehmend besser kristallinen Phase β-MnO_2 (Pyrolusit) wieder (Abb. 7).

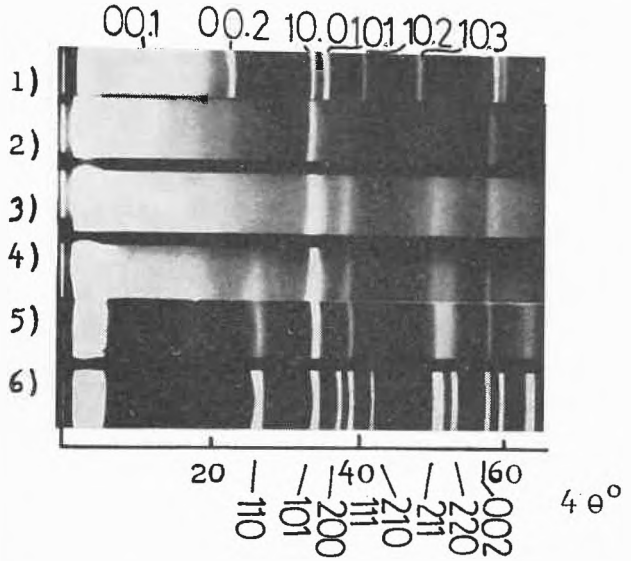


Abb. 7. Guinier-Röntgendiagramme (MoK_α-Strahlung) der Thermolyseprodukte von $Mn_7O_{13}, 5H_2O$. Zuunterst β-MnO_2 (zum Vergleich)

Elektronenmikroskopisch sind an den Plättchen des Ausgangsmaterials zunächst fast keine Veränderungen zu beobachten. Die Feinbereichselektronenbeugung (Abb. 8) zeigt einen mehr oder weniger strukturtreuen Übergang zu einem streng orientierten Texturdiagramm vorerst der β-γ-Wechselstruktur, dann der Kristallart β-MnO_2 an. Bemerkenswert ist die ausgeprägte, anisotrope Streuung senkrecht zur c-Achse des Pyrolusits; auch das mit Eisenstrahlung aufgenommene Röntgendiagramm weist eine intensive Kleinwinkelstreuung auf. Es muß in diesem Produkt mithin ein beträchtlicher Anteil anisotroper und zugleich röntgenamorpher Bereiche vorliegen.

Die Ausdrücke «anisotrop» und «amorph» brauchen einander nicht notwendigerweise auszuschließen. Nichtkristalline Bereiche ohne Fernordnung, die in bezug auf das Nachweisinstrument Röntgenbeugung «amorph» erscheinen, können sehr wohl ungleiche Ausdehnung bezüglich zweier oder dreier Raumrichtungen aufweisen. Sofern diese Bereiche gleichsinnig orientiert sind, machen sie sich in anisotroper Streuung im Elektronenstrahl bemerkbar, wie RULAND unlängst an «amorphen», nicht graphitisierbaren Kohlefasern zeigen konnte[33].

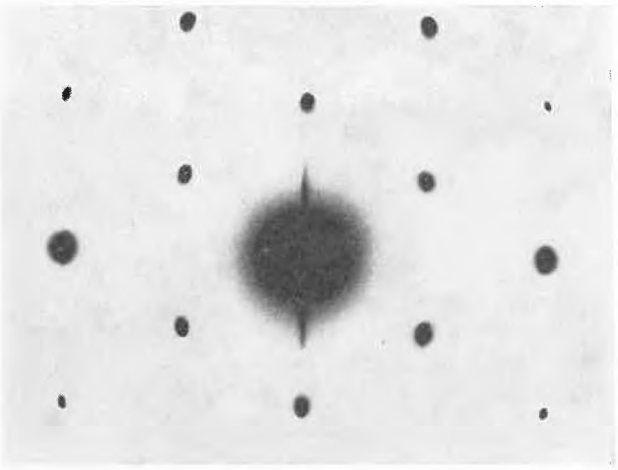


Abb. 8. Feinbereichselektronenbeugung des Thermolyseprodukts aus $Mn_7O_{13}, 5H_2O$ (3 Std., 500 °C). Analytisch: $MnO_{1,88 \ldots 1,88}$

Zusammenfassend halten wir fest, daß bei der «thermischen Aktivierung» des $Mn_7O_{13}, 5H_2O$ dieses – anders als das Natriummangan(II,III)manganat(IV) – strukturell vollständig zusammenbricht und unter weitgehend strukturtreuer Ausbildung

- ein feinkristallines Kettengitter der β-γ-Wechselstruktur liefert,
- analytisch wenig oder gar nicht oxydiert wird,
- einen erheblichen Anteil nichtkristalliner, aber anisotrop ausgerichteter Bereiche ausbildet.

Im ganzen gesehen ist das Natriummangan(II,III)-manganat(IV) thermisch bedeutend stabiler als das Mangan(III)manganat(IV), was mit der höheren Gitterordnung im Einklang steht.

4.6 Reduktion von Manganaten(IV) durch milde Reduktionsmittel

Für präparative Synthesevorschriften in der organischen Chemie werden häufig Mangandioxide als selektive Oxydationsmittel zur Überführung von Allylalkoholen in die entsprechenden Aldehyde oder Ketone empfohlen[34]. Die daselbst angegebenen Vorschriften zur Darstellung der Mangandioxide sind anscheinend empirisch zustande gekommen und geben, mit seltenen Ausnahmen, keinerlei Hinweise auf Struktur und Textur der erhaltenen Substanzen.

Wir untersuchten daher eine Modellreaktion, nämlich die Oxydation von Zimtalkohol zum entsprechenden Aldehyd, vom Standpunkt des daran beteiligten Oxydationsmittels aus, worüber in diesem Abschnitt berichtet

[33] W. RULAND, *2nd Prague Microsymposium on the Structure of Organic Solids 1968*, Butterworths London 1969, S. 489.

[34] HOUBEN-WEYL, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Auflage, Thieme, Stuttgart 1954, Band 7/I, S. 139 ff. und 177 ff.

wird[35]. Die beiden Kristallarten Mn_7O_{13}, $5H_2O$ und Natriummangan (II, III) manganat (IV) wurden parallel untersucht; als drittes Oxydationsmittel prüften wir im Hochvakuum scharf getrocknetes Mangan (III) manganat (IV), welches (wegen Verlusts der Wassermolekeln in den Zwischenschichten) keine Periodizität in *c*-Richtung mehr aufweist und mithin nur noch ein zweidimensionales Gitter besitzt.

Die Reaktion wurde in Zimtalkohol/Xylol-Suspension bei Temperaturen zwischen etwa 100 °C und Raumtemperatur untersucht, wobei die organischen Reaktionsprodukte unbeachtet blieben und das Hauptaugenmerk auf die Veränderungen am Festkörper gerichtet wurde.

Bei höheren Temperaturen, z. B. 90 °C, findet man als Endprodukt, beispielsweise des Natriummangan (II, III)-manganats (IV), die Verbindung Mn_3O_4. Bei Temperaturen unterhalb 75 °C, wo sich nur noch Mn_7O_{13}, $5H_2O$ mit oder ohne vorgängiges Trocknen hinreichend rasch und vollständig umsetzt, tritt dagegen vorwiegend γ-MnOOH (Manganit) auf. Diese Kristallart ist dabei im Endprodukt derart feinteilig, daß sie röntgenographisch zunächst gar nicht nachweisbar war; auf den ersten Blick scheint das Ausgangsprodukt röntgenographisch einfach zu verschwinden bzw. in eine «amorphe» Phase überzugehen.

Sowohl durch Elektronenbeugung als auch durch Anwendung der kürzerwelligen Molybdän-Röntgenstrahlung läßt sich aber zeigen, daß keineswegs eine nichtkristalline Phase auftritt, sondern daß ganz im Gegenteil die wohldefinierte, bereits genannte Kristallart γ-MnOOH in sehr feinen Nädelchen topotaktisch aus den Plättchen des Manganats herauswächst (Abb. 9).

Im Endstadium bilden die äußerlich erhalten gebliebenen Plättchen floßartige Aggregate dieser Manganitnadeln, die so ausgesprochen orientiert sind, daß das Texturdiagramm einem Einkristall-Elektronenbeugungs-

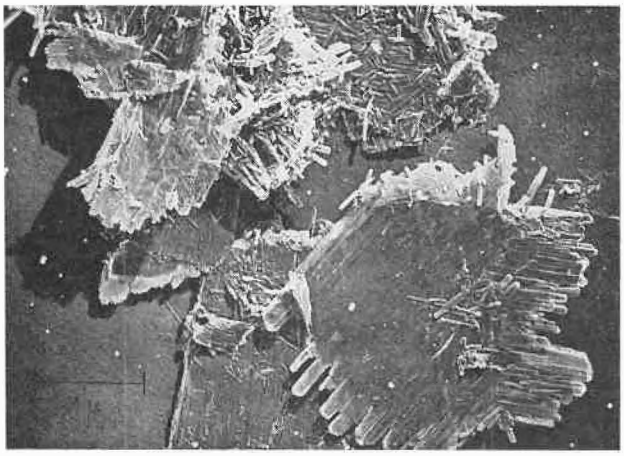


Abb. 9. Bei milden Reduktionsbedingungen (unter 70 °C) entstandenes γ-MnOOH

[35] F. Fischer, Lizentiatsarbeit, Bern 1969.

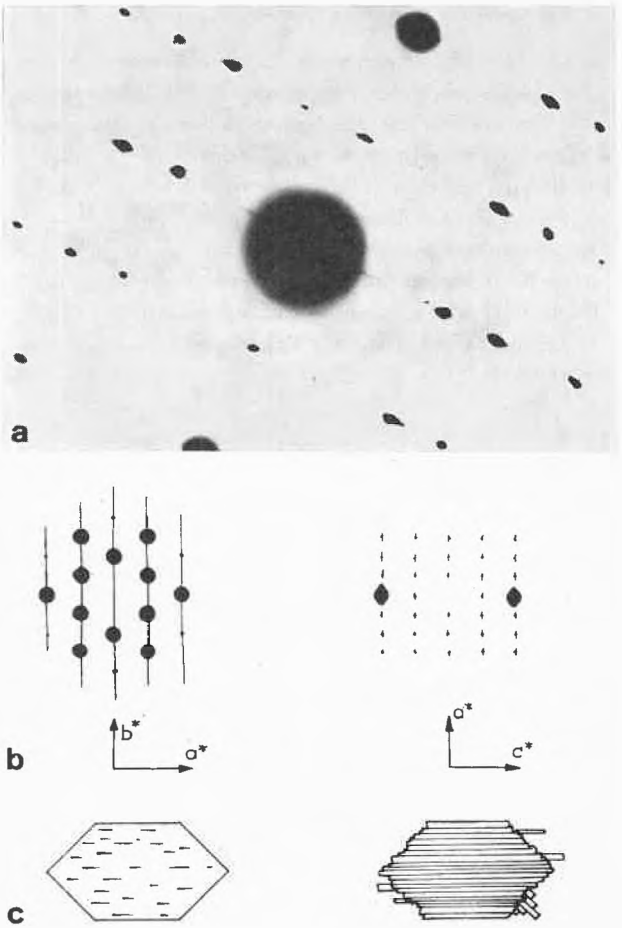


Abb. 10. Feinbereichselektronenbeugung des aus Mangan (III) manganat (IV) entstandenen, hochorientierten γ-MnOOH (a); schematisierte reziproke Gitter (b) und Morphologie (c) zu Ausgangs- und Endprodukt

diagramm zum Verwechseln ähnlich sieht. Es handelt sich demnach um eine ausgesprochene *Faserstruktur*.

Abb. 10 zeigt die beiden Feinbereichselektronenbeugungen von Ausgangs- und Endprodukt (a), die schematisierten zwei Beugungen mit den Gitterbeziehungen (b) und schließlich die schematisch vereinfachten Veränderungen in der Morphologie. Es ist zu beachten, daß das Gitter des Ausgangsprodukts (wenn man von den *streaks* absieht) in der Elektronenbeugung identisch mit dem um 60° rotierten Gitter ist; in der Tat findet man gelegentliche Kristallbündel, aus denen im Winkel von 60° zueinander verdrehte Manganitnadeln herausragen. – Nach vollständigem Reaktionsablauf neigen die Nadelbündel zum Auseinanderfallen und bilden bei unsachgemäßer Präparation regellose Haufwerke.

Eine derart strukturtreu verlaufende Reaktion deutet auf Gitterbeziehungen zwischen Ausgangs- und Endprodukt. In Abb. 11 sind diese schematisch dargestellt.

Aus Abb. 11 sowie aus den nachstehend tabellierten Gitterkonstanten geht einigermaßen deutlich hervor, welche Bauelemente bei der Reaktion zum Manganit erhalten bleiben und welche nicht. Erhalten bleibt offen-

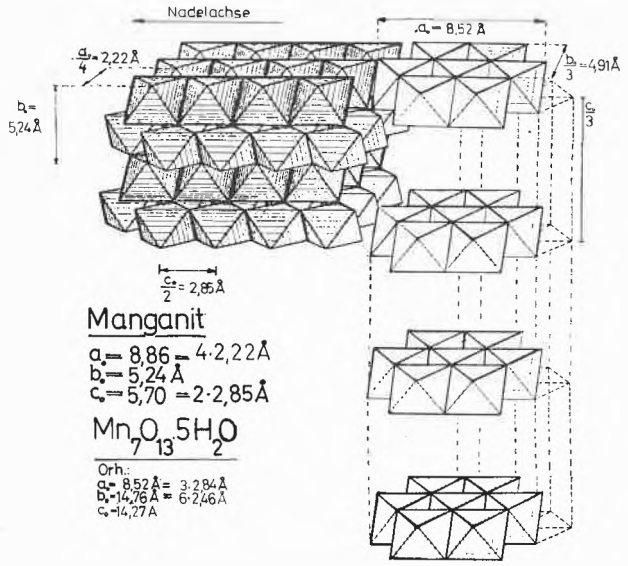


Abb. 11. Gitter des Mn_7O_{13}, $5H_2O$, stark vereinfacht (rechts), und des sich daraus bildenden γ-MnOOH (links)

bar die Richtung der Nadelachse im Manganit, d.h. die Richtung der Beugungskontraststreifen («Riefung») in den Plättchen des Ausgangsprodukts. Senkrecht zu dieser Richtung innerhalb der Plättchenebene und erst recht senkrecht zur Plättchenebene passen die Gitterdaten schlecht oder gar nicht aufeinander.

Tabelle 1. Gitterdaten von γ-MnOOH und Mn_7O_{13}, $5H_2O$

	$Mn_7O_{13}, 5H_2O$*	γ-MnOOH	Bemerkungen
Oktaederkante	$\frac{a}{3} = 2{,}84$ Å	$\frac{c}{2} = 2{,}85$ Å	Praktisch identisch
Distanz senkrecht dazu in der Plättchenebene, von einer Oktaederkette zur benachbarten	$\frac{b}{6} = 2{,}46$ Å	$\frac{a}{4} = 2{,}22$ Å	Schrumpfung 10%
Distanz senkrecht zur Plättchenebene von einer Oktaederkette zur nächsten	$\frac{c}{2} = 7{,}135$ Å	$b = 5{,}24$ Å	Keine Übereinstimmung

* Orthorhombische Zelle mit $a = 8{,}52$, $b = 14{,}76$ und $c = 14{,}27$ Å. – Die einfachere hexagonale Zelle lautet $a = 2{,}84$ und $c = 14{,}27$ Å in Analogie zur c-Achse des $Na_4Mn_{14}O_{27}$, $9H_2O$; in der Regel benutzen wir hier die halb so lange c-Achse.

4.7 Kryptokristalline Varietäten der Manganate (IV)

Glemser[24] zählt eine Unmenge von Vorschriften verschiedener Autoren auf, die wir hier nicht wiedergeben wollen und die zu sehr feindispersen Produkten mit Bezeichnungen wie δ-, δ'-, δ''-MnO_2 führen. Analytisch stellt man dabei Oxydationsgrade fest, die zum Teil nahe an die 2 herankommen und dann besonders wenig kristallinen Produkten entsprechen, die aber auf der andern Seite erheblich von 2 abweichen können; in diesem Falle treten etwas schärfere Röntgenreflexe auf. Zudem wird immer wieder die Anwesenheit von Kationen, vor allem Natrium und Kalium, beschrieben.

Nachdem es uns gelungen war, aus dem Natriummangan (II, III) manganat (IV) ein fremdionenfreies Mangan (III) manganat (IV) herzustellen, dessen Zusammensetzung einigermaßen reproduzierbar ist, versuchten wir, dieses Produkt mit den zahlreichen «δ-MnO_2» zu vergleichen. Röntgenographisch handelt es sich bei allen von uns nachgearbeiteten «δ-MnO_2» (soweit überhaupt diese Produkte und nicht α-MnO_2 und dergleichen entstanden) um sehr feindisperse Varietäten, die ohne weiteres entweder dem Mangan (III)-manganat (IV) oder dem Natriummangan (II, III) manganat (IV) zugeordnet werden können. In Abb. 12 sind Densitometerdiagramme von Pulver-Röntgenaufnahmen (mittels MoK_α-Strahlung aufgenommen) wiedergegeben, die zeigen, daß die Reflexe der feinteiligen Produkte in Lage und Profilform den von uns beschriebenen Idealtypen vollständig entsprechen, und zwar am besten dem Mangan (III) manganat (IV).

Aus dem Analysenbefund geht andererseits hervor, daß wenig oder kein Mn^{2+} im Gitter vorliegt, was wir mit

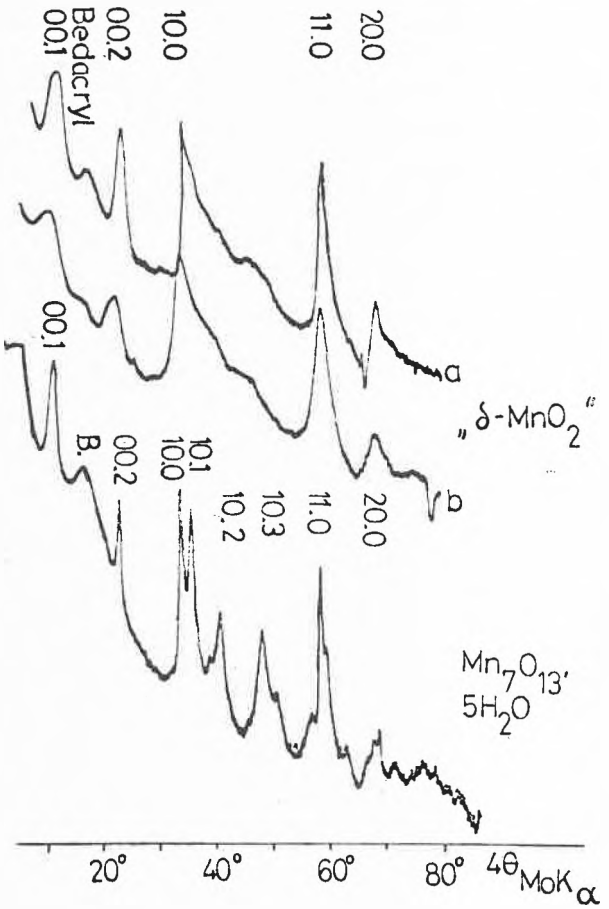


Abb. 12. Densitometerkurven von Guinier-Diagrammen zweier «δ-MnO_2» sowie von Mangan (III) manganat (IV). MoK_α-Strahlung. a = aus $KMnO_4$ + NaBr; b = aus $KMnO_4 + H_2O_2$ hergestellt. Zur Herkunft der intensiven Kleinwinkelstreuung siehe S. 54

der Reflexverbreiterung, die nicht allein auf Kristallitgrößeneffekte zurückführbar ist, in Verbindung bringen; wie schon FEITKNECHT und BUSER[26] beschrieben, nimmt mit steigendem Ersatz des Mn^{2+} durch Mn^{3+} und/oder Mn^{4+} in den Zwischenschichten die Gitterordnung rapid ab, so daß die orthorhomischen Überstrukturreflexe gar nicht mehr in Erscheinung treten und nur noch die hexagonale Subzelle im Pulverdiagramm manifest wird.

Morphologisch handelt es sich bei allen bisher von uns untersuchten Produkten um Aggregationen feinster Blättchen, die je nach Herstellungsvorschrift im Durchmesser und der Plättchendicke etwas variieren. Damit steht die in Abb. 12 erkennbare, im Vergleich zu den *hk*.0-Reflexen stärkere Verbreiterung der 00.*l* und der *hk.l*-Reflexe im Einklang.

4.8 Einordnung der Manganate (IV) mit Schichtgitter

Obwohl feinteilige Varietäten der beiden Kristallarten $Na_4Mn_{14}O_{27}$, $9H_2O$ und Mn_7O_{13}, $5H_2O$ nahe an die Zusammensetzung MnO_2 herankommen können, muß die Bezeichnung «δ-MnO_2» fallengelassen werden. Als «Idealtypen» wurden bisher einzig die zwei genannten Verbindungen definiert. Sie sind nicht stöchiometrisch und gehören *nicht* in die Reihe der echten MnO_2-Modifikationen.

5 Mangandioxide mit Kettengitter

5.1 Allgemeines

Unter den Mangandioxiden mit Kettengitter nimmt einzig der Pyrolusit (auch Polianit) β-MnO_2 eine unumstrittene Stellung ein, wenn man von dem bisher nicht ohne weiteres zugänglichen Ramsdellit absieht. Die ganze Vielzahl der übrigen hierher gehörenden MnO_2 wird dagegen je nach Autor verschieden aufgeteilt, und mit jeder neuen Publikation nimmt der Wirrwarr weiter zu. So wurde, um nur ein Beispiel zu zitieren, von einem Beschaffungsamt eine bestimmte Varietät des γ-MnO_2 kurzerhand zum ϱ-MnO_2 erklärt[36].

Während einerseits schon frühzeitig die Beziehung aller dieser MnO_2 mit Kettengitter zum Ramsdellit hervorgehoben wurde[37], konnte später noch lange immer wieder das Gegenteil gelesen werden[38], sogar in einer ausführlichen Untersuchung der Erzlagerstätten von Nsuta (Ghana), welche zur Namengebung dieser Wechselstruktur diente: SOREM und CAMERON[39] geben mehr oder weniger kritiklos Strichdiagramme eigener und fremder Röntgenaufnahmen wieder, darunter das Diagramm des ϱ-MnO_2(!), und auch ZWICKER und Mitarbeiter[40] deuten ihre analytischen Befunde, die sich auf die Materialien von SOREM und CAMERON beziehen, unserer Meinung nach unrichtig.

So erklärt sich die Unzahl der Bezeichnungen für die in dieses Kapitel gehörenden Phasen, Mischphasen und Wechselstrukturen nur zum Teil aus der Sache und zu einem größeren Teil aus der mangelnden Kommunikation verschiedener Autoren untereinander.

5.2 Darstellung und Gitterbau von γ-MnO_2 (Nsutit)

γ-MnO_2 entsteht in der Regel bei der Oxydation von Mn^{2+}-Lösungen, so mit Ammoniumperoxodisulfat nach GLEMSER[41], durch Einleiten von Ozon nach MAURER[42] usw. Es kann außerdem durch langsame Oxydation von Mn_3O_4 in salpetersaurer Suspension nach MAURER[42] und durch Umsetzung von Manganaten (IV) mit Salpeter- oder Perchlorsäure dargestellt werden. Es ist nie ganz stöchiometrisch, d. h. es muß teilweise niedrigerwertiges Mangan sowie OH^- an Stelle von O^{2-} enthalten. Seine Morphologie kann von feinsten, zu Drusen aggregierten Blättchen bis zu prismatischen Ausbildungsformen reichen, worauf wir im Anschluß an MAURER[42] ausdrücklich in [12] hingewiesen haben.

DE WOLFF und anschließend LAUDY und DE WOLFF waren die ersten, die sich ernsthaft mit der Struktur des γ-MnO_2 befaßten. Sie griffen einen schon früher da und dort geäußerten Gedanken wieder auf [37] und legten diesen einem Wechselstrukturmodell zugrunde, welches die selektive und anisotrope Reflexverbreiterung der besten erhältlichen γ-MnO_2-Röntgen-Pulverdiagramme befriedigend und quantitativ zu deuten vermag[43].

Zusammenfassend kann aus [42] berichtet werden, daß γ-MnO_2 aus einer Matrix von Ramsdellit besteht, in die kohärente Mikrodomänen des Rutiltyps schichtweise (parallel *a*) und statistisch (in bezug auf die Anordnung der Schichten in *b*-Richtung) eingebaut sind. Die Domänen der Gaststruktur übersteigen dabei in *b*-Richtung die Abmessung einer einzigen Elementarzelle des Rutiltyps nicht.

Es gibt nun nicht nur diesen Fall einer nahe dem Ramsdellit stehenden Wechselstruktur, sondern auch das Gegenstück einer nahe dem Pyrolusit stehenden. LAUDY und DE WOLFF[43] haben darauf hingewiesen, daß bei geeigneter thermischer Behandlung Nsutit in dieses Gegenstück und schließlich in Pyrolusit übergeht. Einen ganz analogen Übergang – wenn auch nicht bis zum vollkristallinen Pyrolusit – haben wir in 4.5 bei der Thermolyse des Mangan(III)manganats(IV) beobachtet (vgl. Abb. 7).

[36] W. F. NYE, *Report of the subcommittee on structure and morphology, Battery Grade MnO_2 Committee*, U.S. Army Signal Engineering Laboratories, 1958.
[37] A. M. BYSTRÖM, *Acta Chem. Scand. 3* (1949) 163.
[38] O. GLEMSER und H. MEISIEK, *Naturwiss. 44* (1957) 614 sowie [24] und in [24] genannte weitere Autoren; auch [39] und [40].
[39] R. K. SOREM und E. N. CAMERON, *Econ. Geol. 55* (1960) 278.
[40] W. ZWICKER, G. MEIJER und H. JAFFE, *Amer. Mineral. 47* (1962) 246.
[41] O. GLEMSER, *Ber. dtsch. chem. Ges. 72* (1939) 1879.
[42] R. MAURER, Dissertation, Bern 1967.
[43] P. M. DE WOLFF, *Acta Crystallogr. 12* (1959) 341. J. H. A. LAUDY und P. M. DE WOLFF, *Appl. Sci. Res. B 10* (1962) 157.

5.3 Reduktion von γ-MnO_2 mit Zimtalkohol und Reoxydation der Produkte

Die von BERNHARD ausgeführten Versuche zeigten, daß je nach Kristallinität zwei unterschiedliche Reaktionen auftreten[12]. Das aus Mn(II)-Lösung mit Ozon ausgefällte, äußerst feinteilige Produkt führt nicht zum α-MnOOH, sondern wider Erwarten zum Manganit γ-MnOOH.

Die Rückoxydation sowohl des α- als auch des γ-MnOOH im Sauerstoffstrom haben wir mit LEUENBERGER untersucht[44]. Während γ-MnOOH stets ohne Komplikationen zu β-MnO_2 oxydiert wird, erwies sich die Oxydation des α-MnOOH ebenso wie schon die zu diesem führende Reduktion als *teilchengrößenabhängig*. Bei hinreichend feindispersem Ausgangsmaterial bildet sich Mn_5O_8, welches anscheinend außerordentlich stabil ist und erst bei so hohen Temperaturen weiteroxydiert werden kann, daß nicht mehr γ-, sondern β-MnO_2 entsteht. Genügend grobteiliges α-MnOOH dagegen wird ohne Zwischenfall zum γ-MnO_2 rückoxydiert (Abb. 13).

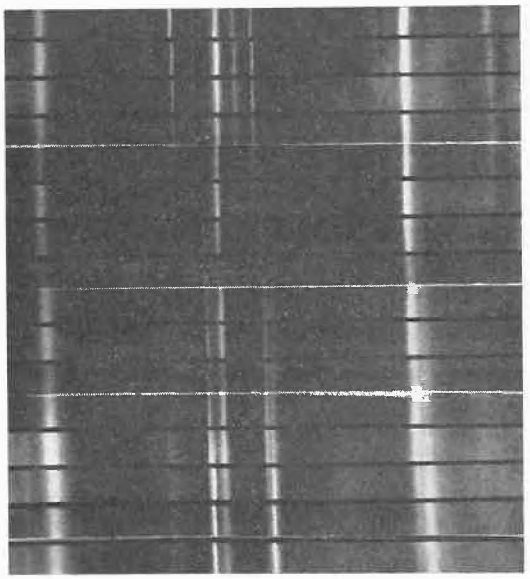


Abb. 13. Rückoxydation von α-MnOOH (Guinier-Diagramme)

Bei genauerer Prüfung geht aber außerdem aus Abb. 13 hervor, daß die Reaktion, anders als von uns zuerst gedeutet, durchaus nicht einphasig verläuft, sondern in einem Zwischenstadium bei etwa $MnO_{1,8...1,9}$ die Reflexe *beider* Kristallarten (α-MnOOH und γ-MnO_2) auftreten läßt. Entgegen unserer früher geäußerten Anschauung braucht demnach eine streng topotaktisch ablaufende Festkörperreaktion nicht notwendig einphasig (bezüglich des Festkörpers) zu sein. Feinbereichselektronenbeugungen haben, soweit wir bisher die Reaktion in zahlreichen Zwischenstadien untersuchten, stets Einkristalldiagramme ergeben; insofern schien bisher die Bezeichnung «einphasig» und «topotaktisch» gerechtfertigt. Auf Grund der inzwischen vorliegenden, in Abb. 13 dargestellten Röntgendiagramme des Stadiums bei etwa $MnO_{1,8...1,9}$ müssen wir diese Ansicht aufgeben.

Unter diesen Umständen ist es wohl gerechtfertigt, die Bezeichnung «topotaktisch» weniger streng anzuwenden, wovon wir in dieser ganzen Arbeit bereits Gebrauch gemacht haben, indem wir sie als gleichbedeutend mit «strukturtreu» setzten.

5.4 Besonderheiten des dreiwertigen Mangans im α-MnOOH

FEITKNECHT hatte als erster darauf hingewiesen[45], daß beim Anreduzieren von γ-MnO_2 das Koordinationsoktaeder um das Manganion eine Streckung durchläuft. Als Maß für diese Gitterverzerrung können die Längenverhältnisse bei Oktaederkanten dienen. In erster Näherung kann man die eine Oktaederkante der c-Achse des Diasportyps ($= a'$) gleichsetzen, während die andere (ungleichwertige) Oktaederkante die Länge

$$a'' = 1/2 \sqrt{\frac{b^2}{4} + c^2}$$

aufweist. Das Verhältnis $a'' : a'$ wird um so größer, je langgestreckter das Koordinationsoktaeder ist. Da es FEITKNECHT in [45] nicht gelungen ist, die Reduktionsreaktion bis zum α-MnOOH zu treiben, konnte er nur die beginnende Verzerrung des Oktaeders mit sinkendem formalem Oxydationsgrad beobachten. GABANO[46], dem als erstem die ganze Reduktionsreaktion gelang, stellte bei $MnO_{1,7}$ einen Knick in der Funktion a''/a' in Abhängigkeit des Oxydationsgrads fest.

Wir haben diese Funktion näher untersucht und dabei die Angaben von GABANO weitgehend bestätigen können. GABANO unterstellt dieser Diskontinuität als Ursache die Existenz zweier ungleichwertiger Manganionen, wovon eins im Zentrum der Diasporzelle und eins in der Ecke. Dieser Deutung können wir uns nicht anschließen; wie wir bereits in [12] ausgeführt haben, sind in der Diasporzelle strukturell durchaus *alle Kationen gleichwertig*, im Gegensatz zu den O'' bzw. OH^--Ionen. Im Hinblick darauf, daß es inzwischen wenigstens bei der Rückoxydation gelungen ist, beide Kristallarten nebeneinander nachzuweisen, bietet sich nunmehr eine einfachere Deutung dieser Diskontinuität an: von einem Oxydationsgrad 1,5 bis etwa 1,7 mißt man die linear abnehmende Verzerrung des Oktaeders in der Kristall-

[44] U. LEUENBERGER, Lizentiatsarbeit, Bern 1967. R. GIOVANOLI, K. BERNHARD, U. LEUENBERGER und W. FEITKNECHT, *4th European Region Conference Electron on Microscopy, Rome 1968*, Vol. I, S. 325. R. GIOVANOLI und U. LEUENBERGER, *Helv. Chim. Acta 52* (1969) 2333.

[45] URSULA FEITKNECHT-STEINMANN, Lizentiatsarbeit, Bern 1960. W. FEITKNECHT, H. R. OSWALD und URSULA FEITKNECHT-STEINMANN, *Helv. Chim. Acta 43* (1960) 1947.

[46] J. P. GABANO, B. MORIGNAT, E. FIALDES, B. EMERY und J. F. LAURANT, *Z. physik. Chem. N. F. 46* (1965) 359.

art α-MnOOH, und von etwa 1,7 bis 1,96 stellt man die sich nur noch wenig verändernde Verzerrung in der Kristallart γ-MnO_2 fest. Da GABANO ein elektrolytisch hergestelltes, also weniger kristallines γ-MnO_2 untersucht hat, konnte er die Reflexaufspaltung bei etwa halbem Umsatz kaum beobachten.

Die Gitterverzerrung entspricht einer Elongation des Koordinationsoktaeders längs der Tetragyre, wodurch die Symmetrie O_h zu einer tetragonalen Symmetrie erniedrigt wird. Man könnte den Quotienten daher als «Tetragonalität» bezeichnen. Wir haben mit BERNHARD[12] Bezug darauf genommen, daß die betrachteten Gitter mehr oder weniger deformierte hexagonale, dichteste Packungen seien, und daraus den genannten Quotienten als «Hexagonalität» des Gitters bezeichnet. Obwohl naturgemäß die Gitterpackung von der Form des Koordinationspolyeders nicht unabhängig ist, scheint uns die in [12] gewählte Bezeichnung heute nicht mehr besonders glücklich, und wir kehren daher zum weniger belasteten Terminus «Deformation des Oktaeders» zurück, wie er eigentlich schon aus dem Quotienten $a'':a'$ bei FEITKNECHT[45] hervorgeht.

Diese Deformation ist eine *Besonderheit des Mn^{3+}-Ions* und wird, wie wir weiter oben vermerkt haben, von der nicht-kugelsymmetrischen Elektronenkonfiguration dieses Ions erzwungen. Wenn man die ganze Reihe der MnOOH sowie vergleichbarer weiterer Verbindungen überblickt, findet man praktisch durchwegs einen Wert von wenig unter 1 für diese Deformation; d. h. das Oktaeder ist geringfügig gestaucht. Wo überall jedoch das dreiwertige Mangan in den Gitterverband eintritt, springt $a'' : a'$ auf einen mehrere Prozent höheren Wert; das Oktaeder ist mithin signifikant gedehnt:

	a	b	c	$a'' : a'$	Quelle
α-AlOOH Diaspor	4,396	9,426	2,844	0,968	ASTM 5-355 (1953)
α-VOOH Montroseit	4,54	9,97	3,03	0,963	ASTM 11-152 (1935)*
α-FeOOH Goethit	4,596	9,957	3,021	0,964	ASTM 8-97 (1942)**
α-GaOOH	4,49	9,78	2,97	0,963	*Bull. bibliogr.* (1966)
Ramsdellit	4,440	9,351	2,849	0,961	[43]
(β-MnO_2 Pyrolusit	4,42	–	2,87	0,918)	ASTM 12-716 (1960)
α-MnOOH Groutit	4,560	10,700	2,870	1,058	[11]
(Sb, Mn) OOH	4,568	10,581	2,885	1,044	[47]
γ-MnOOH Manganit	4,43	10,48	2,85	1,046	[15] ***

* EVANS und BLOOCK, *Amer. Min. 38* (1935) 1242. – Die Karte gibt noch eine zweite, fast gleiche Elementarzelle an.
** PEACOCK, *Trans. Roy. Soc. Canada 36* (1942) 116. – Die Zelle von W. HOPPE, *Z. Kristallogr. 104* (1942) 11, ist fast gleich.
*** Die Daten wurden folgendermaßen verändert, um mit denen des Diasportyps verglichen werden zu können: a wurde halbiert, b verdoppelt, c bleibt unverändert.

Damit sind wir nun in der Lage, zu den Angaben z. B. von ZWICKER[40] Stellung zu nehmen. Dieser hatte, im Anschluß an Arbeiten von SOREM[39], die Lagerstätten von Nsuta (Ghana) untersucht und festgestellt, daß außer dem eigentlichen Nsutit γ-MnO_2 noch ein Mineral mit etwas niedrigerem Oxydationsgrad auftritt, das er als «Manganoan Nsutite» vom ersten unterscheidet. Er stellt ferner fest, daß das zweite durch Erhitzen ins erste übergehen kann, und kam außerdem zum Ergebnis, daß das zweite Produkt gegenüber dem Nsutit ein etwas aufgeweitetes Gitter besitzt.

ZWICKER konnte, ausschließlich auf Analysendaten gestützt, vorerst nicht entscheiden, ob der Oxydationsgrad des zweiten Minerals durch die Anwesenheit von Mn^{3+}- oder von Mn^{2+}-Ionen herabgedrückt wird. Er erwog, unter reichlichem Zitieren von Autoren für die beiden Varianten, sowohl das eine wie das andere. Besonders irritierend sei, so ZWICKER, daß entgegen allen Erwartungen die thermische Behandlung von Nsutit nicht zu schärferen Röntgenreflexen, sondern ganz im Gegenteil zu stärkerer Reflexverbreiterung führe. ZWICKER gibt schließlich, nach reiflichen Erwägungen aller – unserer Meinung nach allerdings irrelevanten – ihm vorliegenden Daten dem zweiwertigen Mangan den Vorzug.

Im Hinblick auf die tabellarische Übersicht scheint uns nun die Möglichkeit gegeben, durch alleinigen Verweis auf den Jahn-Teller-Effekt die Frage im gegenteiligen Sinne als ZWICKER zu beantworten. Zweiwertiges Mangan kann nach allen bisherigen Kenntnissen keine Jahn-Teller-Verzerrung bewirken, so daß die Substitution beim Reduzieren von Nsutit bzw. γ-MnO_2 mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit durch *dreiwertiges Mangan* erfolgt. Es existiert demnach sowohl die Kristallart γ-MnO_2 als auch die Kristallart α-MnOOH mit einer gewissen Phasenbreite, die sich – bei beiden Kristallarten – in einer entsprechenden Gitteraufweitung bzw. Schrumpfung sowie einer Dehnung bzw. Stauchung des Koordinationsoktaeders bemerkbar macht.

[47] C. KLEIN und C. FRONDEL, *Amer. Mineral. 52* (1967) 858.

5.5 Kryptokristalline Varietäten der Mangandioxide mit Kettengittern

Außer der Kristallitgröße und der Gitterfehlordnung kommt in dieser Gruppe der Mangandioxide der Oxydationsgrad ins Spiel, der, mit seltenen Ausnahmen, bei Abweichungen von 2,00 nach unten hin sowohl eine zusätzliche Reflexverbreiterung als auch eine merkliche Gitteraufweitung im Gefolge hat.

Durch die drei Einflüsse *können die Pulver-Röntgendiagramme* der zwei Idealtypen dieser Gruppe – des Ramsdellits und des Pyrolusits – *bis fast zur Unkenntlichkeit verändert werden.* Es gelingt aber, alle bisher beschriebenen Varietäten dem einen oder dem andern Idealtyp zuzuschreiben oder dann der Wechselstruktur beider Idealtypen.

Im Lichte dieser Ergebnisse müssen die Modifikationsbezeichnungen γ'-, γ''-, η-, η'-, η''-, ϱ-MnO_2 usw. fallengelassen werden.

5.6 Einordnung der Mangandioxide mit Kettengitter

Die mit Ramsdellit bzw. Polianit und Pyrolusit bezeichneten, vollkristallinen Minerale bilden die beiden einzigen fremdionenfreien Idealtypen unter den Mangandioxiden. Die sich von ihnen ableitenden Varietäten können mehr oder weniger feinteilig und fehlgeordnet sein und sind zudem nicht immer stöchiometrisch zusammengesetzt. Sie enthalten jedoch ebenfalls keine Fremdionen und müssen – im Gegensatz zu den Manganaten(IV) mit Schichtgitter – noch zu den Mangandioxiden im strengen Sinn gerechnet werden. Es existieren die beiden Modifikationen β-MnO_2 und Ramsdellit sowie die Wechselstruktur γ-MnO_2 (Nsutit). Vom Nsutit leitet sich ferner eine Mischphase mit aufgeweitetem Gitter, gedehntem Koordinationsoktaeder und niedrigerem Oxydationsgrad ab, in der beträchtliche Teile des Mn^{4+} durch Mn^{3+} und O^{2-} durch OH^- ersetzt sind.

6 Einordnung der untersuchten Kristallarten und Zusammenfassung

Die Untersuchung der bisher ungenügend definierten höheren Oxide des Mangans ergab, daß einzig in der Reihe der Verbindungen mit Kettengitterstrukturen echte Mangandioxide vorliegen, die auf die beiden Idealtypen *Ramsdellit* und *Pyrolusit* zurückführbar sind oder eine Wechselstruktur bilden mit einer Gittermatrix des einen Idealtyps und Mikrodomänen des andern; hierauf wurde in einer kurzen Mitteilung[48] bereits aufmerksam gemacht.

Die Bezeichnungen η-, η'-, η''-, γ'-, γ''-, ϱ-MnO_2 sind nicht gerechtfertigt; sie sind zugunsten der Bezeichnung γ-MnO_2 oder, wenn ein Mineral vorliegt, Nsutit, fallenzulassen.

Die gesamte Gruppe der bisher als δ-, δ'-, δ''- usw. bezeichneten Mangandioxide sind feinteilige und fehlgeordnete Varietäten der beiden Kristallarten Natriummangan(II,III)manganat(IV) und Mangan(III)manganat(IV) und gehören damit überhaupt nicht zu den Modifikationen des MnO_2. Diese Bezeichnungen sind demnach ebenfalls alle fallenzulassen.

Für die Varietäten der Manganate(IV) wurde ein gegenüber früher verfeinerter Strukturvorschlag vorgelegt, die außergewöhnlich hohe Kleinwinkelstreuung als Fehlordnungsphänomen nachgewiesen und dieses vermittelst eines Fehlordnungsmodells zu erklären versucht.

Für die Varietäten des γ- und β-MnO_2 wurde ein bereits vorliegendes Fehlordnungsmodell übernommen, das die sehr unterschiedlichen Erscheinungen auf den Pulver-Röntgendiagrammen halbquantitativ zu deuten vermag.

Alle übrigen, bisher zu den MnO_2 gerechneten Modifikationen sind nicht fremdionenfrei und gehören zu den Einschlußverbindungen.

[48] R. Giovanoli, *Chimia 23* (1969) 470.

*Zur Chemie der Ketene**

Von E. Ziegler**
Institut für Organische Chemie der Universität Graz

Summary

A number of examples shows that reactive malonic acid derivatives (i.e. chlorides, mixed anhydrides, phenyl esters, and anilides of the unsubstituted or monosubstituted malonic acid) react on the one hand with CO- and CN-multiple bond systems and on the other hand with 1,3-H-active systems sometimes surprisingly easy to yield heterocyclic compounds. Intermediates in these reactions are derivatives of "ketene carboxylic acid" as proofed with different systems.

Das normale Reaktionsverhalten der Ketene entspricht dem von inneren Carbonsäureanhydriden, dennoch gibt es eine Reihe von Umsetzungen, die in Analogie zur Keton-Chemie nach Angriff an der Carbonyl-Gruppe[1] der Ketene ablaufen.

Das kumulierte Doppelbindungssystem verleiht dieser Substanzklasse eine besondere Reaktionsfähigkeit und reizt geradewegs dazu, Ketene als Cycloadditionskomponenten zu verwenden. So sind in den letzten Jahren eine Vielzahl von neuen Iso- und Heterozyklen mit Hilfe von Ketenen[2] synthetisiert worden.

Wie allgemein bekannt, entdeckte Staudinger[3] im Jahre 1905 als ersten Vertreter der Ketene das Diphenylketen, zwei Jahre später fand dann Wilsmore[4] den Grundkörper, das Methylenketen selbst.

Da «monomere Ketene» aufgrund des erwähnten Strukturelementes charakteristische, kurzwellige Carbonyl-Infrarotabsorptionen bei 4,65 bis 4,74μ aufweisen[5], lassen sich Ketene in Lösungen leicht nachweisen.

1. Über Keten-Synthesen

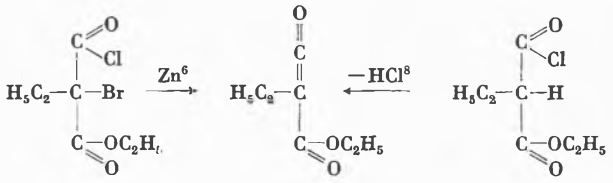
Das gewöhnliche Keten kann pyrolytisch aus Aceton, Essigsäure oder Acetanhydrid – meist in sehr komplexer Reaktion – hergestellt werden.

Eine interessante Bereicherung für die Darstellung von Ketenen besteht in der N_2-Eliminierung aus α-Diazoketonen unter thermischen, photolytischen oder katalytischen Bedingungen.

Erwähnt sei noch die Dehalogenierung von α-Halogencarbonsäurehalogeniden nach Staudinger und die Dehydrohalogenierung von Carbonsäurehalogeniden.

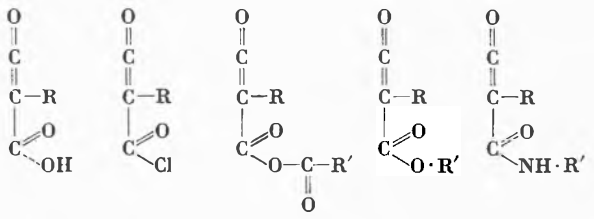
Schließlich sei noch das Verfahren der Ketendarstellung aus gemischten, disubstituierten Malonsäureanhydriden angeführt. Auch in diesem Fall hat uns Staudinger den Weg gewiesen.

Während nach den angeführten Methoden prinzipiell Aldo- bzw. Keto-Ketene erhalten werden, müßten aus Malonsäure- bzw. monosubstituierten Malonsäure-Derivaten durch Abspaltung von HX (X = OH, Cl, O · C_6H_5, NH · C_6H_5 usw.) Abkömmlinge der «Ketencarbonsäure» entstehen. Von dieser speziellen Verbindungsklasse konnten bislang lediglich einige Ketencarbonsäure-ester[1] synthetisiert werden. Als erstes Derivat dieser Reihe hat Staudinger Äthylketencarbonsäure-äthylester in Substanz dargestellt.



Dieser Ketencarbonsäure-ester[6] ist außerordentlich reaktiv und verhält sich nach Angaben von Staudinger interessanterweise eher wie ein Aldo- als ein Keto-Keten. So reagiert er bei erhöhter Temperatur mit Benzalanilin zum 3-Äthoxycarbonyl-3-äthyl-2-oxo-1,4-diphenyl-azetidin[7], während beim Umsatz desselben mit z. B. Cyclohexanon 3-Äthyl-4-hydroxy-5,6,7,8-tetrahydro-cumarin[8] gebildet wird.

Von der bislang noch nicht bekannten Ketencarbonsäure könnte man sich nun eine Reihe von Abkömmlingen vorstellen, wie aus dem folgenden Formelbild zu ersehen ist.



R = H, Alkyl, Aralkyl, Aryl

Am reaktivsten sollten die Ketencarbonsäure-chloride und die gemischten Anhydride sein, gefolgt von den Ketencarbonsäure-estern, davon im besonderen die Phenol- und Thiophenolester, und schließlich die Ketencarbonsäure-anilide.

* Nach einem am 20. Oktober 1969 an der Universität Basel gehaltenen Vortrag.

** Herrn Prof. Dr. R. Tschesche, Bonn, mit freundschaftlichen Grüßen und besten Wünschen zum 65. Geburtstag gewidmet.

[1] H. Staudinger, *Die Ketene*, Verlag Enke, Stuttgart 1912.

[2] Houben-Weyl, Band VII/4: *Sauerstoff-Verbindungen* II, Teil 4, S. 53, Verlag Thieme, Stuttgart 1968.

[3] H. Staudinger, *Ber. dtsch. chem. Ges. 38* (1905) 1735.

[4] N. T. M. Wilsmore, *J. Chem. Soc. 91* (1907) 1938.

[5] L. J. Bellamy, *The IR-Spectra of Complex Molecules*, 8. Auflage, S. 62, John Wiley & Sons, New York 1960.

[6] H. Staudinger und S. Bereza, *Ber. dtsch. chem. Ges. 42* (1909) 4916.

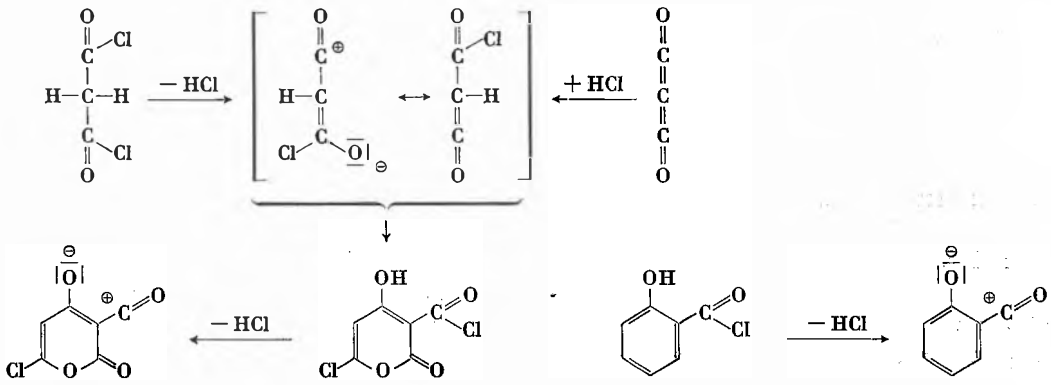
[7] H. Staudinger, *Ber. dtsch. chem. Ges. 50* (1917) 1035.

[8] E. Ziegler, H. Wittmann und V. Illi, *Mh. Chem.* 137. Mitt.

[9] E. Ziegler und H. Sterk, *Mh. Chem. 98* (1967) 1104.

A) Über Ketencarbonsäure-chloride

Es läßt sich IR-spektroskopisch eindeutig zeigen, daß Malonylchlorid und auch monosubstituierte Malonsäurechloride in Lösung zwischen 80 bis 100° unter Abgabe von HCl in Ketencarbonsäure-chloride[9] zerfallen. Dieser Prozeß kann durch Zugabe von Protonenfängern (z. B. Hünigsche Base) wesentlich beschleunigt werden. Ketencarbonsäure-chlorid[9] entsteht aber auch dann, wenn Kohlensuboxid knapp vor der Küvette mit HCl-Gas in Berührung kommt.



Aus Malonylchlorid entsteht über das reaktive Ketensäure-chlorid nach Art einer 1,4-Cycloaddition relativ leicht ein dimeres Produkt, dem nach Davis und Elvidge[10] die Struktur eines 6-Chlor-4-hydroxy-2-oxo-pyran-3-carbonsäurechlorides zukommt. Dieses Dimere vermag durch nochmalige Abgabe von HCl ebenfalls eine 1,4-dipolare Struktur auszubilden und sich an Nitrile[11,12], Isocyanate bzw. Isothiocyanate[11–13] und Carbodiimide[14] zu addieren.

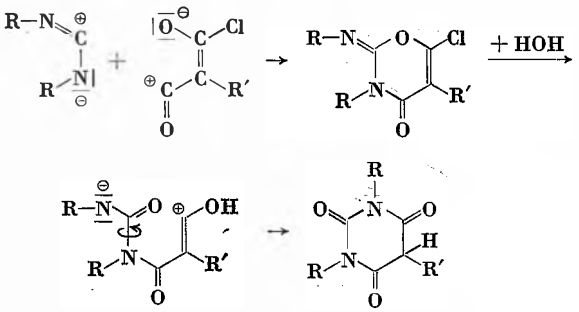
Damit steht dieses Hydroxy-pyranon in Analogie mit dem Salicylsäurechlorid, welches ebenfalls, wie IR-spektroskopisch nachweisbar ist, schon bei relativ niedrigen Temperaturen in ein β-Oxo-keten[9] übergeht und als solches an C=O- bzw. C=N-Doppelbindungssysteme[15 16] addierbar ist.

Die Existenz solcher Ketencarbonsäure-chloride läßt sich *in situ* nachweisen. Diese instabilen Intermediärprodukte kann man nämlich zur Synthese verschiedener Heterozyklen verwenden, wie an einigen markanten Beispielen dargetan werden soll. So eignen sich für Abfangreaktionen vor allem Systeme mit aktiviertem CN-Mehrfachbindungscharakter, wie dies bei Nitrilen[12], Isocyanaten[12], Carbodiimiden[17], Oximäthern[18], asym. disubstituierten Hydrazonen[19], Keteniminen[20] usw. der Fall ist.

Solche Zyklisierungsreaktionen können, soweit bisher feststeht, ihrem Ablauf nach in zwei Typen eingeteilt werden:

a) Nach Art einer 1,4-Cycloaddition unter Ausbildung von 6-Ringheterozyklen.
b) Nach primärer Adduktbildung mit den Malonsäuredichloriden zu Immonium-Komplexen, die über kompliziert gebaute Ketencarbonsäure-Derivate zu Heterozyklen verschiedener Ringgröße zyklisieren können.

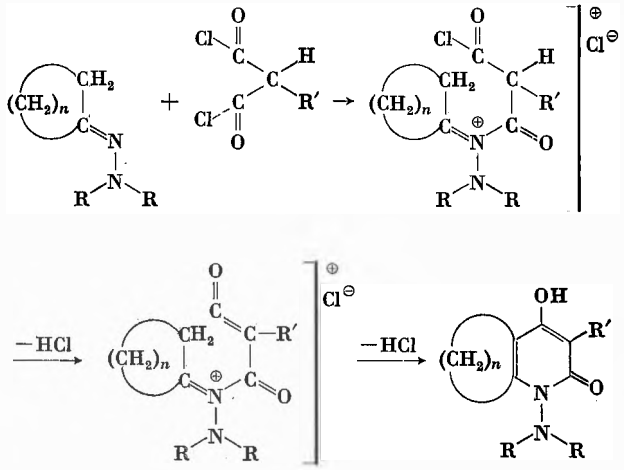
ad a) Als Beispiel einer Cycloaddition sei im folgenden Formelschema die Reaktion zwischen Diphenylcarbodiimid und Ketensäure-chlorid angeführt. Das vorerst entstehende 2-Phenylimino-6-chlor-oxazin-(1,3)-Derivat lagert sich in saurem Medium leicht in die entsprechende Barbitursäure um.



Analog wären die Umsetzungen mit Nitrilen, Isocyanaten und Isothiocyanaten zu formulieren.

ad b) Die beobachtbare Adduktbildung und nachfolgende Zyklisierung soll an der Reaktion zwischen disubstituierten Hydrazonen zyklischer Ketone[19] mit monosubstituierten Malonsäurechloriden aufgezeigt werden.

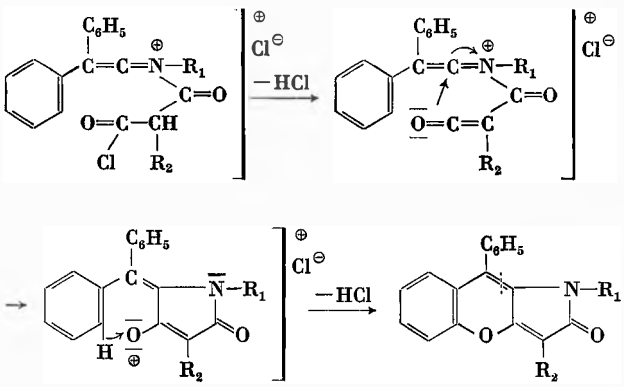
[10] S. J. Davis und J. A. Elvidge, *J. Chem. Soc.* [London] *1952*, 4109; *1953*, 2251.
[11] S. J. Davis und J. A. Elvidge, *J. Chem. Soc.* [London] *1962*, 3553.
[12] E. Ziegler, G. Kleineberg und H. Meindl, *Mh. Chem. 94* (1963) 544, *97* (1966) 10.
[13] M. A. Butt, J. A. Elvidge und A. B. Foster, *J. Chem. Soc.* [London] *1963*, 3069.
[14] E. Ziegler, H. Junek und H. Budschedl, *Mh. Chem. 98* (1967) 2238.
[15] E. Ziegler und *H. D. Hanus*, *Mh. Chem. 95* (1964) 1054.
[16] E. Ziegler, G. Kollenz und Th. Kappe, *Mh. Chem. 100* (1969) 540; s. d. weitere Literatur.
[17] G. Kleineberg und E. Ziegler, *Mh. Chem. 94* (1963) 502, *96* (1965) 1352.
[18] E. Ziegler und K. Belegratis, *Mh. Chem. 99* (1968) 995 und 1454.
[19] E. Ziegler und K. Belegratis, *Mh. Chem. 99* (1968) 1460.
[20] E. Ziegler, R. W. Schmid, Helga Wittmann und K. Petritsch, *Mh. Chem. 98* (1967) 1954.



In diesem Falle besteht der Primärschritt in der Quaternisierung des Stickstoffs unter Bildung des isolierbaren Immoniumkomplexes, der beim Erhitzen in Benzol nach etwa 2 bis 3 Stunden unter Abgabe von 2 HCl das entsprechende 2-Pyridon gibt.

Die Bildung solcher Komplexe ist auch am Campheranil[21] bzw. allgemein an Cyclanonanilen[22], ferner an Anilen aliphatischer Ketone[23] sowie primären und sekundären Enaminen[24] bzw. Ketoximäthern[18] u.a.m. zu beobachten.

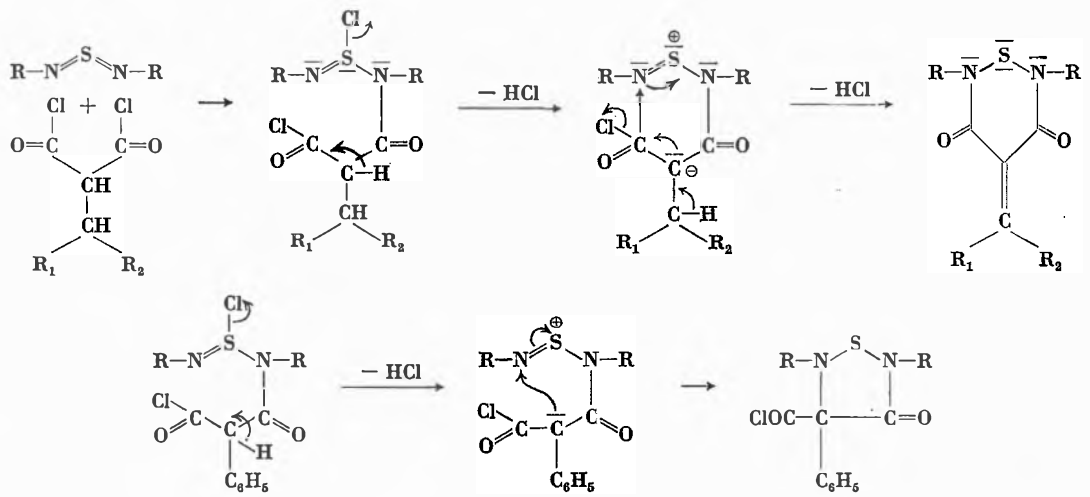
Nicht so klar ist der Reaktionsablauf bei der Bildung von 2-Oxo-9-phenyl-1,2-dihydro-chromeno[3,2-b]pyrrolen[20] aus Diphenyl-keteniminen und monosubstituierten Malonsäurechloriden zu erkennen. In diesen Fällen werden gleichzeitig ein neuer 5- und 6-Ring-Heterozyklus gebildet.



Aus dem Reaktionsschema geht hervor, daß während der Umsetzung 2 Moleküle HCl abgespalten werden, wovon eines sicher aus der Malonylkomponente stammt. Die Integration der Aromatensignale weist auf die Eliminierung eines Phenylprotons hin, womit die Herkunft des zweiten HCl geklärt ist.

Die ketenartige Zwischenstufe könnte auch durch Addition der C=O-Doppelbindung nach Art einer «Diels-Alder-Reaktion» unter Einbezug des aromatischen Doppelbindungssystems direkt einen Ringschluß erfahren. Blatter und Lukaszewski[25] haben analoge Zyklisierungen beschrieben.

Eine Sonderstellung nehmen die Thiodiimine[26] ein, wie am Di-tert.butyl-thiodiimin gezeigt werden kann.



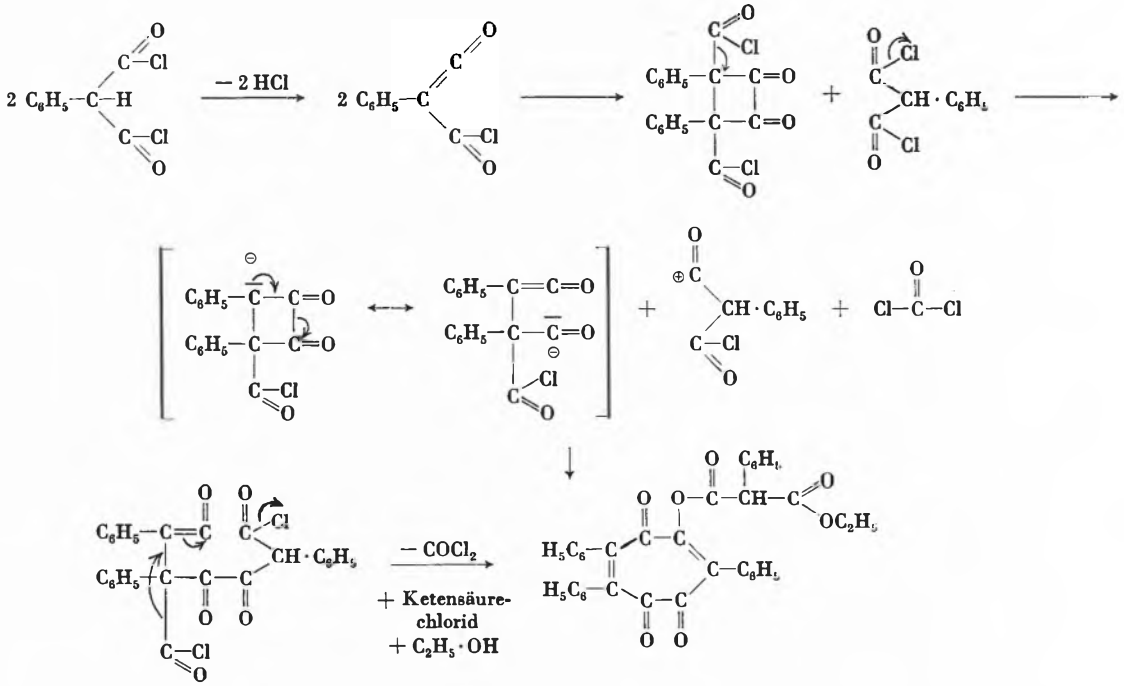
[21] E. Ziegler und K. Belegratis, *Mh. Chem. 98* (1967) 221.
[22] E. Ziegler, G. Kleineberg und K. Belegratis, *Mh. Chem. 98* (1967) 77.
[23] E. Ziegler und G. Kleineberg, *Mh. Chem. 96* (1965) 1360.
[24] E. Ziegler, F. Hradetzky und K. Belegratis, *Mh. Chem. 96* (1965) 1347.
[25] H. M. Blatter und H. Lukaszewski, *Tetrahedron Letters 1964*, 1087.
[26] H. Wittmann, E. Ziegler, H. Sterk und G. Dworak, *Mh. Chem. 100* (1969) 959.

Dieses reagiert mit monosubstituierten Malonsäurechloriden, die in der Seitenkette ein ablösbares Proton besitzen, zu Derivaten des 3,5-Dioxo-1,2,6-thiadiazins mit exozyklischer Doppelbindung. Phenylmalonylchlorid, das am Substituenten kein ablösbares H-Atom zur Verfügung hat, reagiert in Gegenwart von Piperidin andersartig, nämlich zu einem Thiadiazolidin.

Über die Zyklisierung des Phenylmalonylchlorides

Wird dem Phenylmalonylchlorid kein aktives System zur Zyklisierung angeboten, so kann sich das vorerst gebildete Phenylketencarbonsäure-chlorid anderweitig stabilisieren.

Erhitzt man nämlich dieses Säurechlorid einige Stunden in Benzol und versetzt nach Entfernen des Lösungsmittels den Rückstand mit Äthanol, so fällt ein gelber Körper der Zusammensetzung $C_{37}H_{26}O_7$ an, dem aufgrund spektroskopischer Daten 7-Ring-Struktur[27] zukommt.



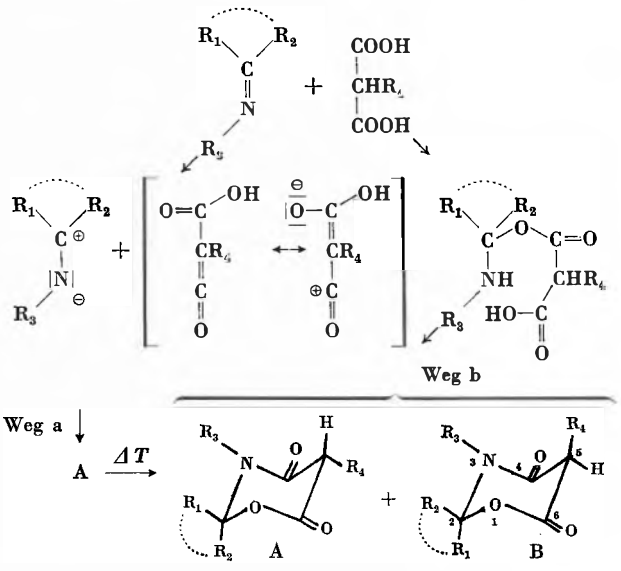
Für den angeführten Reaktionsablauf spricht das Ergebnis der Massenspektroskopie mit dem Parent Peak 570; ferner finden sich die Massenteilchen für Phenylketen und Phenylketencarbonsäure-äthylester und insbesondere das des Tolans. Die Bildung des Phosgens läßt sich IR-spektroskopisch durch die Bande bei 1820 K nachweisen.

B) Über gemischte Malonsäure-anhydride

Malonsäuren lassen sich in Gegenwart von Essigsäureanhydrid (Ac_2O) mit verschiedenen CN-Doppelbindungssystemen zur Umsetzung bringen, wobei primär gemischte Anhydride entstehen, die allerdings als solche nicht in Substanz isolierbar sind.

Als instruktives Beispiel sei die Cycloaddition von monosubstituierten Malonsäuren an Cyclohexanonanil in Gegenwart von Ac_2O angeführt. Hierbei entstehen Spiro-Körper[28], deren Bildung im Prinzip nach Weg a oder Weg b erfolgen könnte, was man in diesem Fall aber klar zu entscheiden vermag.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung[29] solcher am C-5 monosubstituierter 1,3-Oxazine hat nämlich ergeben, daß bei allen Derivaten nur *ein Signal* für das Proton am C-5 (4,0 ppm) auftritt, weshalb eine einheitliche Stellung von Proton und Substituent R vorliegen muß. Dieser Befund spricht eindeutig für einen Mechanismus nach Weg a unter Protonenwanderung, während die zu zwei Konformeren führende bimolekulare Addition nach Weg b als Erklärung des Reaktionsweges ausscheidet.



[27] Helga Wittmann, E. Ziegler und H. Rathmayer, unveröffentlicht.

[28] E. Ziegler, K. Belegratis und G. Brus, *Mh. Chem. 98* (1967) 555.

[29] H. Sterk und E. Ziegler, *Mh. Chem. 100* (1969) 739.

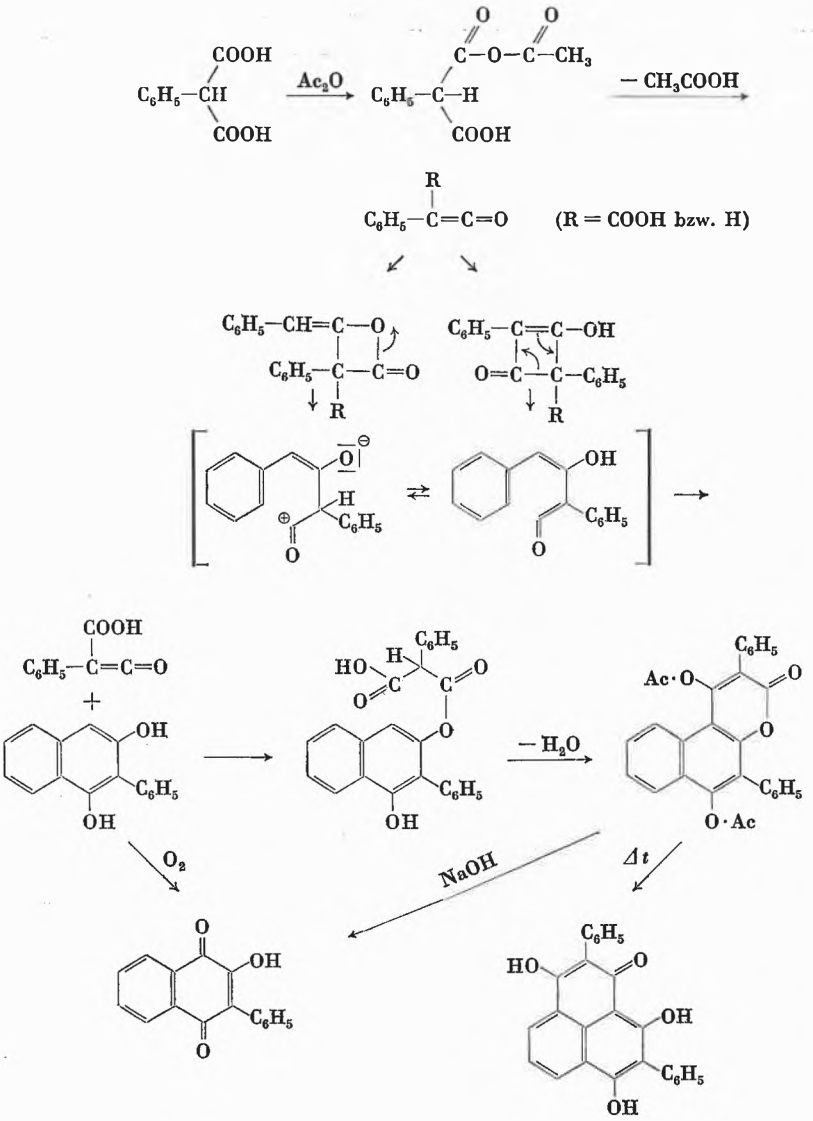
Erhitzt man nun das Konformere A in DMSO, Nitrobenzol oder Bromoform, so beginnt bei etwa 60° Konformationsinversion zu A + B.

Ein weiteres Beispiel für das reaktive Verhalten monosubstituierter Malonsäuren gegenüber Ac_2O soll die Phenylmalonsäure abgeben. Sie verhält sich ganz anders als das bereits besprochene Phenylmalonsäuredichlorid[27].

Erhitzt man Phenylmalonsäure in Ac_2O, so fällt neben öligen Produkten eine kristalline Substanz vom Schmp. 240° an, die als 1,6-Diacetoxy-2,5-diphenyl-3 H-naphtho-[2,1-b]-3-pyron[30] erkannt worden ist. Diese komplex verlaufende und unerwartete Reaktion ist in allen Einzelheiten aufgeklärt worden.

zur Dimerisation, wobei nach FARNUM und Mitarbeitern[31] aus diesem ein Gemisch von 4-Benzal-3-phenyl-2-oxetanon und 2,4-Diphenyl-3-hydroxy-2-cyclobuten-1-on entsteht. Erhitzt man die genannten Ketendimeren in Ac_2O, so bleibt die Reaktion naturgemäß beim 2,4-Diacetoxy-3-phenyl-naphthalin stehen, während in Gegenwart von Phenylketen-carbonsäure das Pyrononaphthalin gebildet wird.

Anders verhält sich unter analogen Bedingungen Benzylmalonsäure[32], die in Ac_2O Derivate des Phloroglucins und des 4-Hydroxy-2-pyrons liefert. Ähnliche Beobachtungen haben allerdings schon WEDEKIND[33] bzw. FARNUM[31] an anderen Malonsäuren beschrieben.



Neben relativ viel Phenylessigsäure bildet sich vorerst sicherlich Phenylketen-carbonsäure, die wahrscheinlich decarboxyliert. Das entstehende Phenylketen neigt nun

[30] H. WITTMANN, V. ILLI, H. STERK und E. ZIEGLER, *Mh. Chem. 99* (1968) 1982.

[31] D. G. FARNUM, J. R. JOHNSEN, R. E. HESS, T. H. MARSHALL und B. WEBSTER, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 5191.

[32] H. WITTMANN, V. ILLI und E. ZIEGLER, *Mh. Chem. 98* (1967) 1108.

[33] E. WEDEKIND, *Chemiker-Ztg. 1901*, 841; *Ann. Chem. 323* (1902) 246.

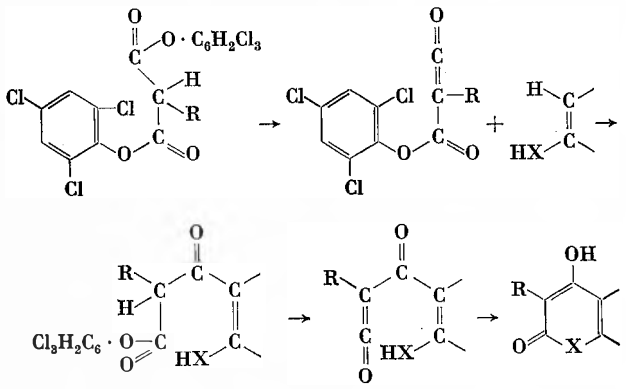
C) Aromatische Ester und Anilide der Malonsäuren

Aromatische Ester und Anilide der Malonsäure bzw. solche der monosubstituierten Malonsäuren sind gleichfalls befähigt, unter Abgabe von Phenol bzw. Anilin die entsprechenden Ketencarbonsäure-Derivate intermediär auszubilden. Allerdings erfolgt dieser Prozeß, wie ebenfalls IR-spektroskopisch[9] feststellbar ist, erst bei Temperaturen um 240 bis 270°.

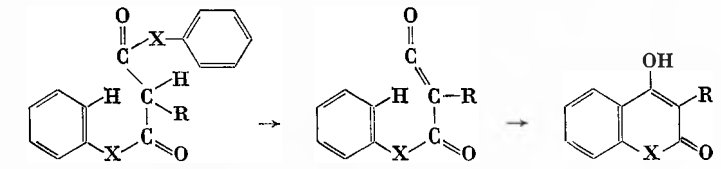
Einen solchen Mechanismus haben ZIEGLER und JUNEK[34] schon im Jahre 1955 postuliert, ohne jedoch dafür unanfechtbare Beweise zu haben. Lediglich die Tatsache, daß disubstituierte Malonsäure-diphenylester, die naturgemäß nicht zur Ketenbildung befähigt sind, keine Zyklisierungseigenschaften zeigen, konnte damals als Argument für die «Ketencarbonsäure-Theorie» herangezogen werden.

Vor kurzem ist es am Beispiel des deuterierten Phenylmalonsäure-dianilids[35] gelungen, zu beweisen, daß während der Zyklisierung tatsächlich intermediär ein Ketencarbonsäure-anilid (Weg b) entstanden sein muß. Somit ist mit Sicherheit ein Ablauf der Reaktion nach Weg a auszuschließen.

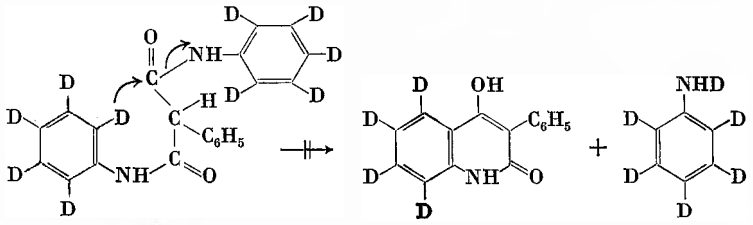
zeitlich entstehenden Ketensäure-Abkömmlinge durch Anbieten von 1,3-H-aktiven Substanzen zur Synthese neuer 6-Ring-Heterozyklen auszunützen.



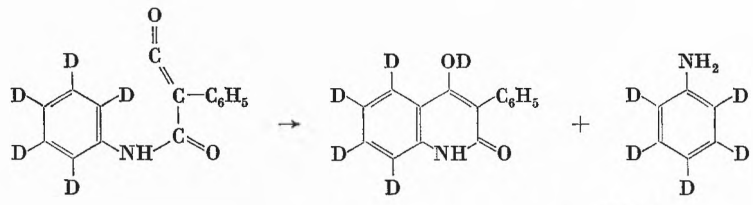
Zu solchen Zyklisierungsreaktionen sind u.a. befähigt: Arylalkylketone[36], Cyclanone[37] sowie eine Reihe weiterer alizyklischer Ketone[38] (Menthon, Suberon, α-Tetralon, 1-Hydrindon, Flavon, Phenyl-methyl-pyrazolon u.a.m.), ferner Säureamide[39], Thioamide[40], Enamine[24], Anile[27], Cyclanon-oximäther[41] und asym. disubstituierte Hydrazone[19]. Auch Verbindungen vom



X = O, S, Se oder NH



Weg a



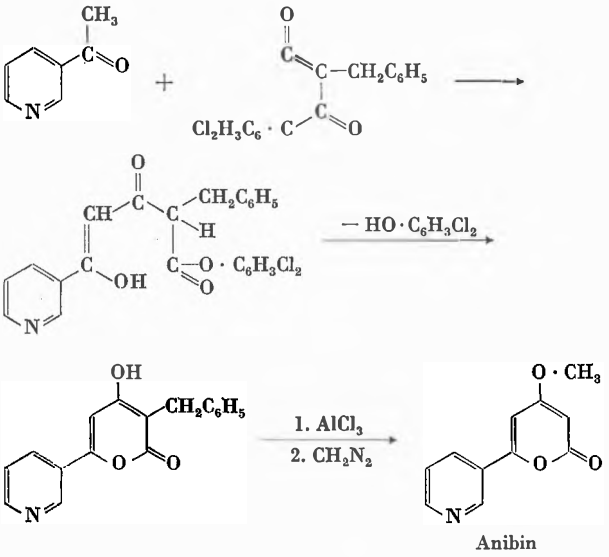
Weg b
je 93% der Theorie

Ein solcher Ringschluß kann aber nicht ablaufen, wenn die *o*-Stellen entweder desaktiviert oder durch nicht ablösbare Substituenten blockiert sind. Dann besteht aber immer noch die Möglichkeit, die zwischen-

[34] E. ZIEGLER und H. JUNEK, *Mh. Chem. 86* (1955) 506.
[35] E. ZIEGLER, H. STERK und W. STEIGER, unveröffentlicht.
[36] E. ZIEGLER und H. JUNEK, *Mh. Chem. 89* (1958) 323.
[37] E. ZIEGLER und E. NÖLKEN, *Mh. Chem. 89* (1958) 678.
[38] E. ZIEGLER, H. JUNEK und E. NÖLKEN, *Mh. Chem. 90* (1959) 594.
[39] E. ZIEGLER und H. MEINDL, *Mh. Chem. 95* (1964) 1318.
[40] E. ZIEGLER und E. STEINER, *Mh. Chem. 95* (1964) 147.
[41] E. ZIEGLER und K. BELEGRATIS, *Mh. Chem. 99* (1968) 1454.

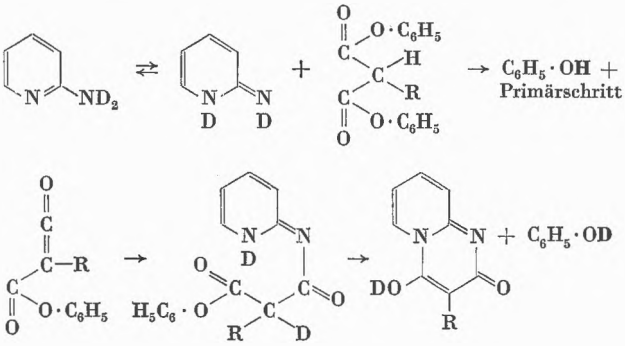
Typ des 4-Hydroxy-cumarins[42], Carbazols[43,44] und Phenothiazins[44,45], ferner verschiedene Amine, wie 2-Amino-benzthiazol[46], -benzoxazol[46] und -benzimidazol[46], sind solchen Zyklisierungsreaktionen zugänglich. Schließlich können Picoline[47], Chinaldine[48] und gewisse Isochinoline[49] eingesetzt werden.

Aus dieser Mannigfaltigkeit sei zum allgemeinen Verständnis die Synthese des «Anibins»[50] angeführt, eines Naturstoffes, der 1957 von MORS, GOTTLIEB und DJERASSI[51] aus dem Wurzelstock eines südamerikanischen Rosenholzbaumes isoliert worden ist.



Anibin

Daß solchen Zyklisierungsreaktionen tatsächlich die Ketencarbonsäure-ester-Bildung vorangeht, läßt sich eindeutig am Beispiel des deuterierten α-Aminopyridins[35] beweisen.

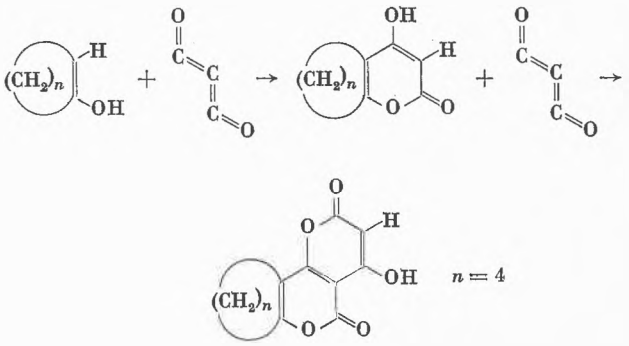


[42] E. ZIEGLER, H. JUNEK und G. WILDTGRUBE, *Mh. Chem. 87* (1956) 386.
[43] P. BAUMGARTEN und M. RIEDEL, *Ber. dtsch. chem. Ges. 75* (1942) 984.
[44] E. ZIEGLER, H. JUNEK und U. ROSSMANN, *Mh. Chem. 92* (1961) 809.
[45] M. HARFENIST und E. MAGNIEN, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 6080.
[46] E. ZIEGLER und E. NÖLKEN, *Mh. Chem. 92* (1961) 1184.
[47] TH. KAPPE, *Mh. Chem. 98* (1967) 874.
[48] TH. KAPPE, *Mh. Chem. 98* (1967) 2148.
[49] TH. KAPPE und Y. LINNAU, *Mh. Chem. 100* (1969) 1726.
[50] E. ZIEGLER und E. NÖLKEN, *Mh. Chem. 89* (1958) 391.
[51] W. B. MORS, O. R. GOTTLIEB und C. DJERASSI, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 4507.

Es sei noch erwähnt, daß auch entsprechende Abkömmlinge der Methantricarbonsäure[52] zur Synthese von Heterozyklen geeignet sind, wobei die gleichen Gesetzmäßigkeiten gelten.

D) Über das Kohlensuboxid (C_3O_2)

An Stelle der aromatischen Malonester kann mitunter erfolgreich das Kohlensuboxid als Zyklisierungskomponente eingesetzt werden. Als instruktives Beispiel sei das Verhalten des 1,3-H-aktiven Cyclohexanons[53] gegenüber C_3O_2 angeführt.



Neben dem Trizyklus bilden sich in abnehmender Menge auch höhermolekulare, orange bis rotbraun gefärbte Produkte, die ihrem Wesen nach an die «rote Kohle»[54] erinnern. Eine Weiteraddition von C_3O_2 an solche «Polyzyklen» ist ja ohne weiteres möglich, da diese Homologen jeweils wieder 1,3 H-aktive Substanzen darstellen.

In der Folgezeit sind noch eine Reihe von Systemen auf ihr Verhalten gegenüber C_3O_2[55] untersucht worden, und zwar einerseits von L. B. DASHKEVICH und andererseits von E. ZIEGLER und Mitarbeitern.

Ergänzend sei noch erwähnt, daß auch die Meldrumsäure ein C_3O_2-Lieferant ist. So reagiert z. B. 4-Hydroxycumarin beim Verschmelzen mit Meldrumsäure[56] in sehr glatter Umsetzung (90% der Theorie) zum 4-Hydroxy-2 H, 5 H-pyrano [3,2-c] [1] benzopyran-2,5-dion[53].

Die aus der großen Zahl von Beobachtungen herausgegriffenen Beispiele zeigen, daß reaktive Malonsäure-Derivate einerseits mit Mehrfachbindungssystemen, andererseits mit 1,3-H-aktiven Substanzen mitunter überraschend leicht zu Heterozyklen reagieren. Als Zwischenprodukte treten, wie an einigen Systemen bewiesen worden ist, Derivate der Ketencarbonsäure auf, welche Tatsache die schon im Jahre 1955 aufgestellte «Ketencarbonsäure-Theorie» endgültig bestätigt.

[52] E. ZIEGLER, H. JUNEK und A. METALLIDIS, *Mh. Chem. 98* (1967) 2242.
[53] E. ZIEGLER und H. BIEMANN, *Mh. Chem. 93* (1962) 34; s.a. *92* (1961) 927.
[54] A. KLEMENC und G. WAGNER, *Angew. Chem. 51* (1938) 395.
[55] HOUBEN-WEYL, Band VII/4: *Sauerstoffverbindungen* II, Teil 4, S. 286–311, Verlag Thieme, Stuttgart 1968.
[56] E. ZIEGLER, H. JUNEK und U. REISENHOFER, unveröffentlicht.

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

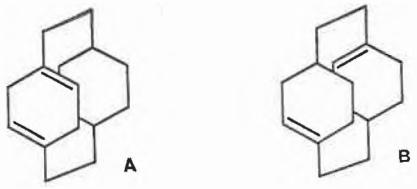
Birch-Reduktion von [2.2]Paracyclophan*

Summary

The BIRCH-reduction of [2.2]paracyclophane led to a dihydro- and a tetrahydro-derivative. The structures of these two new ring systems were confirmed by UV-, NMR- and mass spectra analyses. Both reduction products are sensitive to temperature. Tetrahydro[2.2]paracyclophane undergoes dehydrogenation to dihydro[2.2]paracyclophane and [2.2]paracyclophane on heating.

Wir interessierten uns im Zusammenhang mit der Synthese großer Ringsysteme[1] für die Reihe der partiell hydrierten Cyclophane. Zur Darstellung von Cycloolefinen aus Aromaten hat sich die Reduktion mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak vielfach bewährt[2]. Nach dieser Methode ist uns kürzlich die Synthese von 5,8,13,16-Tetrahydro[2.2]metacyclophan gelungen[3]. Dabei zeigte sich, daß auch die hydrierte Molekel bei Zimmertemperatur in einer starren, treppenförmigen Konformation fixiert ist. Im Gegensatz zu dem konformativ wesentlich stabileren [2.2]Metacyclophan kann aber beim Tetrahydroderivat oberhalb 140°C eine Ringinversion beobachtet werden. Es stellte sich nun die interessante Frage, wie sich [2.2]Paracyclophan bei der Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak verhält.

CRAM und ALLINGER[4] haben durch katalytische Hydrierung von [2.2]Paracyclophan das vollständig gesättigte, trizyklische Perhydroderivat erhalten. Aus dieser Untersuchung ergab sich auch die überraschende Tatsache, daß die ersten vier Mole Wasserstoff merklich schneller aufgenommen wurden als die letzten zwei. Bei der Hydrierung mit nur vier Mol Wasserstoff konnte darum mit 91% Ausbeute ein einheitliches Oktahydroderivat isoliert werden. CRAM und ALLINGER[4,5] ordnen dieser Verbindung, besonders auf Grund des UV-Spektrums, die Struktur A oder B zu.



* Eingegangen am 19. Dezember 1969.

Das gleiche Dien soll auch bei der Reduktion von [2.2]Paracyclophan mit Lithium in Äthylamin entstehen[6]. Auf Grund dieses Ergebnisses erscheint uns die von CRAM diskutierte Struktur A sehr unwahrscheinlich, da die Lithium-Amin-Reduktion besonders nach Untersuchungen von R.A. BENKESER *et al.*[7] bei der Monoolefin-Stufe stehen bleibt*.

Stereochemisch außerordentlich wertvoll wäre die Kenntnis eines [2.2]Paracyclophans, in welchem nur ein Benzolring reduziert ist. Der intakte Benzolring müßte in einer Molekel dieser Art unter einer starken Spannung stehen und – ähnlich wie im [2.2]Paracyclophan – eine nicht ebene, wannenförmige Struktur besitzen. Wir haben gefunden, daß sich bei der Birch-Reduktion von [2.2]Paracyclophan, über welche nachfolgend berichtet werden soll, tatsächlich eine solche Verbindung bildet.

Die Birch-Reduktion von [2.2]Paracyclophan (I) wurde in Gegenwart von Tetrahydrofuran und abs. Äthanol als Protonendonator bei −75°C durchgeführt. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt konnte durch Säulen- (Alox, neutral, Akt. II, Hexan) und präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Hexan) in drei einheitliche Komponenten aufgetrennt werden. Nach steigendem R_f-Wert geordnet handelte es sich um I (etwa 4%) und die zwei Reduktionsprodukte II (etwa 8%) und III (etwa 72%) (vgl. Abb. 1).

Bei der Verbindung II muß es sich auf Grund des Massenspektrums um ein Dihydroderivat des [2.2]Paracyclophans handeln. Das Molekulargewicht ergibt sich aus dem intensiven Molekel-Ionen-Pik bei m/e 210 (Basis-Pik m/e 104). Die auffallendsten Fragment-Ionen[8] im oberen Massenbereich entsprechen den Übergängen M – $^{\cdot}CH_3$(195), M – $^{\cdot}C_2H_5$(181) und M – C_2H_4 – $^{\cdot}CH_3$(167). Zwei intensive Ionen mit den Massenzahlen

* Die vollständige Überführung eines Benzolringes in einen Cyclohexanring konnten wir kürzlich am Beispiel des 4,4″-Dimethoxymetaterphenyls durch Birch-Reduktion realisieren. Das Reaktionsprodukt hat die Struktur des 1,3-Di-(*p*-anisyl)-cyclohexan, Smp. 103,5 bis 104,5°C (J. REINER und W. JENNY, nicht publiziert).

[1] Vgl. z. B. K. BURRI und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 2542.
[2] W. HÜCKEL, *Fortschr. chem. Forsch. 6* [2] (1966) 197–250.
[3] J. REINER und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta 52* (1969) 1624.
[4] D. J. CRAM und N. L. ALLINGER, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 6289.
[5] D. J. CRAM, *Rec. Chem. Progr. 20* (1959) 71.
[6] D. J. CRAM und R. H. BAUER, zitiert in [5].
[7] R. A. BENKESER, M. L. BURROUS, J. J. HAZDRA und E. M. KAISER, *J. Org. Chem. 28* (1963) 1094; R. A. BENKESER, R. K. AGNIHOTRI, M. L. BURROUS, E. M. KAISER, J. M. MALLAN und P. W. RYAN, *J. Org. Chem. 29* (1964) 1313.
[8] Vgl. dazu auch [3] und R. PAIONI und W. JENNY, *Helv. Chim. Acta 52* (1969) 2046.

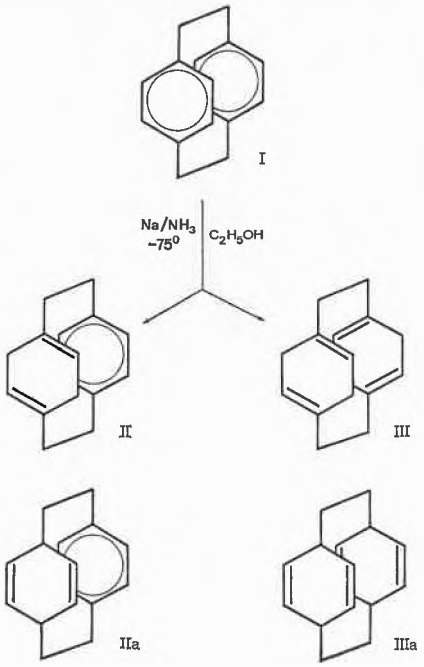


Abb. 1

m/e 91 $(C_6H_5CH_2)^+$ und m/e 104 $(^{\cdot}CH_2C_6H_4CH_2)^+$ lassen auf das Vorhandensein eines Benzolringes schließen.

Daß es sich bei dem neuen Ringsystem um die Struktur II und nicht IIa handelt, geht eindeutig aus dem NMR-Spektrum (vgl. Tabelle 1) hervor.

Tabelle 1. Chemische Verschiebung der Protonen in [2.2]-Paracyclophan und seinem Dihydro- und Tetrahydroderivat. Spektren aufgenommen in $CDCl_3$ bei 100 MHz (Referenz TMS, δ in ppm)

	H_{arom} H_e	H_{olef} H_a	CH_2—CH_2 H_d	Methylen $H_{b/c}$	Integration
I**	6.43 (s)	–	3.03 (s)	–	1 : 1
II	6.82 (s)	4.84*	2.6*	1.99*	2 : 1 : 4 : 2
III	–	5.31*	2.30 (s)	2.3*	1 : 2 : 2

* Schwerpunkte der Multiplette
** aufgenommen in $CDCl_3$ + DMSO

Die Integration von aromatisch und vinylisch gebundenen Protonen ergab ein Verhältnis von 2 : 1. Bei der Struktur IIa müßte das Verhältnis 1 : 1 lauten.

Auch im Falle des Tetrahydroderivates kann eine Struktur IIIa auf Grund des NMR-Spektrums ausgeschlossen werden. Vinylisch und aliphatisch gebundene Protonen liegen im Verhältnis 1 : 4 vor (die Struktur IIIa würde ein Verhältnis 2 : 3 verlangen). Das Molekulargewicht des Tetrahydroderivates ergibt sich eindeutig aus dem Massenspektrum (intensiver Molekel-Ionen-Pik bei m/e 212). Die Fragmentierung ähnelt sehr stark derjenigen der Dihydroverbindung. Neben den erwarteten Fragment-Ionen mit den Massen 197 $(M - {}^{\cdot}CH_3)$, 184 $(M - C_2H_4)$, 183 $(M - {}^{\cdot}C_2H_5)$, 169 $(M - {}^{\cdot}CH_3 - C_2H_4)$ und 156 $(M - 2C_2H_4)$ erscheinen aber überraschenderweise mit bemerkenswerter Intensität auch die Ionen mit den Massen 104 $(^{\cdot}CH_2C_6H_4CH_2)^+$ und 91 $(C_6H_5CH_2)^+$, was auf eine spontane Dehydrierung von III oder dem ebenfalls nachweisbaren Fragmention $^{\cdot}CH_2C_6H_6CH_2^+$ (106) im Massenspektrographen hindeutet.

Nach Betrachtungen am Dreiding-Modell liegt die Verbindung II in einer relativ starren und gespannten Konformation vor. Der nicht reduzierte Benzolring sollte eine nicht ebene, schwach wannenförmige Struktur besitzen (vgl. Abb. 2).

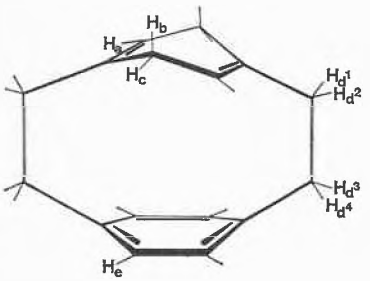


Abb. 2. Sterischer Aufbau von Dihydro-[2.2]paracyclophan (II)

Für das Tetrahydroderivat sind zwei räumliche Anordnungen denkbar (III und IIIb, vgl. Abb. 3), welche wir auf Grund der vorliegenden physikalischen Daten nicht unterscheiden können. Diese Molekel ist merklich weniger gespannt als II, was sich auch in der Resonanz der H_d-Protonen ausdrückt (Singulett bei der Verbindung III!).

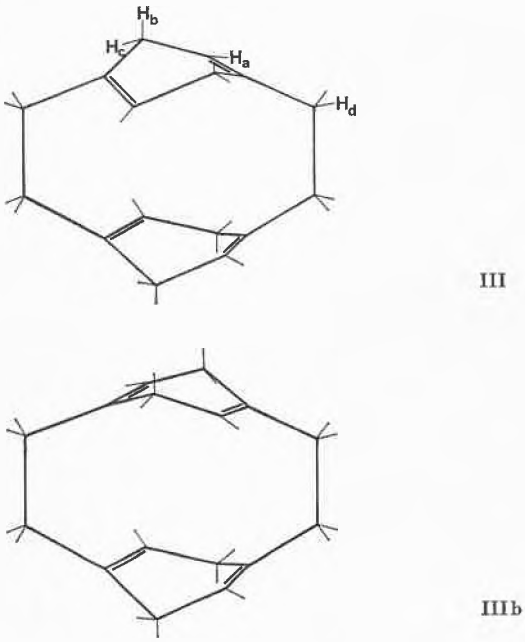


Abb. 3. Sterischer Aufbau von Tetrahydro-[2.2]paracyclophan

Einen weiteren Beitrag zur Strukturaufklärung der zwei neuen Ringsysteme lieferten die UV-Spektren (vgl. Abb. 4).

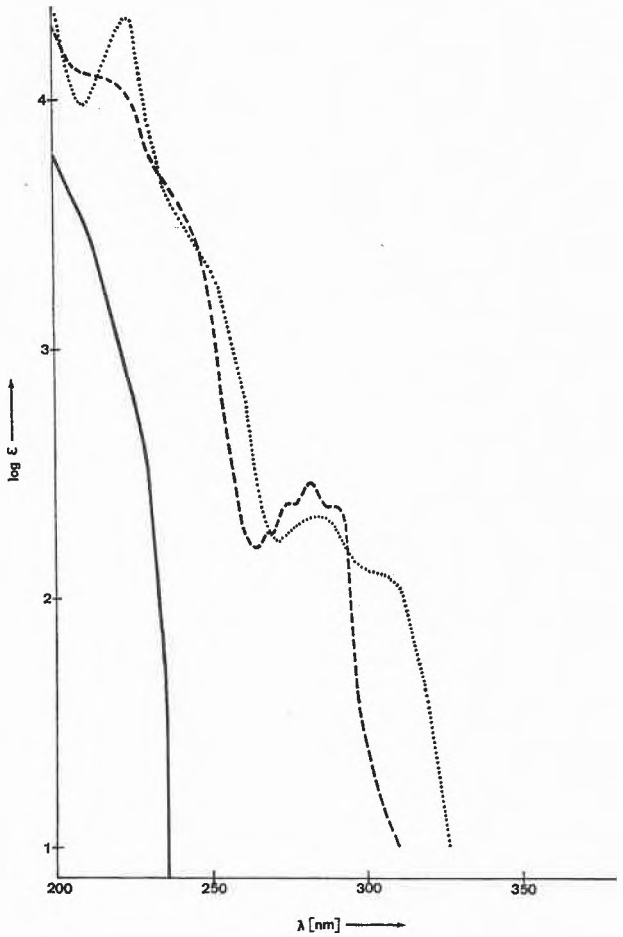


Abb. 4. UV-Spektren von Dihydro- und Tetrahydro-[2.2]paracyclophan neben [2.2]Paracyclophan in Äthanol. I ····, II – – –, III ——

Das Tetrahydroderivat III zeigt oberhalb 200 nm kein Absorptionsmaximum, so daß das Vorliegen konjugierter Doppelbindungen mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden kann. Nach eingehenden Untersuchungen von D. J. CRAM und Mitarbeitern[5] können in der Reihe der $[n,m]$Paracyclophane bei Unterschreitung einer gewissen Ringgröße ($n = m = 4$) auffallende Veränderungen der Lichtabsorption festgestellt werden. Die dem $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergang zugeordnete langwellige Benzolbande mit geringer Intensität verliert ihre Feinstruktur und zeigt eine bemerkenswerte Verschiebung nach längeren Wellen. Dieser Effekt wird auf eine *trans*-annulare Wechselwirkung der π-Elektronen der beiden aromatischen Ringe und auf die Deformation der Benzolringe zurückgeführt. Ähnliche Veränderungen der UV-Spektren konnten auch in der Reihe der $[m]$Paracyclophane bei kleiner werdendem m beobachtet werden. In diesem Falle kommt als Ursache des anormalen Verhaltens nur noch die Deformation des aromatischen Ringes in Frage.

Das UV-Spektrum der Verbindung II zeigt eine deutlich bathochrome Verschiebung der $\pi \rightarrow \pi^*$-Absorptionsbande (Maxima bzw. starke Inflexionen bei λ: 269 nm/ε 182, λ: 275 nm/ε 235, λ: 282 nm/ε 290 und λ: 290 nm/ε 227). Das langwelligste Maximum einer von CRAM ausgemessenen offenkettigen Vergleichsverbindung $CH_3(CH_2)_4C_6H_4(CH_2)_4CH_3$ (-*p*) liegt bei etwa 273 nm. Dieses Ergebnis ist mit der Annahme eines schwach deformierten Benzolringes in II recht gut vereinbar.

Trotzdem II und III in reiner Form vorliegen (gut stimmende Elementaranalyse, Dünnschichtchromatographie, Massenspektrum), zeigen beide Verbindungen ein anormales Schmelzverhalten.

Das Schmelzintervall des Dihydroderivates II liegt bei 160 bis 170 °C (unkorr.). Nach anfänglichem Schmelzen bei etwa 109° wird das Tetrahydroderivat III wieder fest und schmilzt ein zweites Mal im Schmelzintervall des Dihydroderivates. Diese Eigenschaft von III findet eine einfache Erklärung in der überraschenden Beobachtung, daß sich dieses Ringsystem beim Erhitzen in II zurückverwandelt. Wird das bei tiefer Temperatur leicht sublimierbare Tetrahydroderivat III in einem abgeschlossenen System etwa 12 Std. auf 150 bis 160 °C erhitzt, so erhält man ein Rohprodukt, aus welchem durch präparative Dünnschichtchromatographie größere Mengen Dihydroderivat II und sogar [2.2]Paracyclophan abgetrennt werden können.

Wir beschäftigen uns momentan mit einer genaueren Untersuchung dieser Dehydrierungsreaktion. Dabei soll auch versucht werden, das noch unbekannte 3,4,5,6,7,8-Hexahydro-[2.2]paracyclophan aufzubauen.

W. JENNY und J. REINER

Forschungslaboratorien der CIBA Aktiengesellschaft Basel, Farbstoffabteilung, und
Institut für organische Chemie der Universität Bern

*Réactions de type «Claisen» avec le phytol et l'isophytol**

Summary

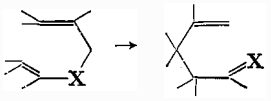
We have studied CARROLL, CLAISEN, MARBET and SAUCY reactions with phytol and isophytol. Acetylacetoacetate, dimethyl acetamide-dimethyl acetal and ethyl-vinyl-ether are some of the reagents brought in to reaction. Of the obtained ketones, amides and aldehydes all, except one, are new compounds; their caracteristics are given in detail (IR, NMR, MS).

A comparison of the stereochemistry of the double bond of these products with that described for products obtained with smaller alcohols, shows that the presence of the phytyl chain has not, after all, a predominant influence.

By using the proper catalysts, temperatures and reaction times it was possible to obtain excellent yields and, in some cases, stereospecific reaction products.

Les transpositions de type CLAISEN ont connu un regain d'intérêt grâce à leur utilisation dans d'élégantes synthèses de sesquiterpènes : ainsi a été décrite[1] la réaction d'alcools allyliques avec l'éthoxy-1 méthyl-2 butadiène-1,3, qui permet, par une double transposition CLAISEN-COPE, d'ajouter en une étape à une molécule, une unité isoprénique portant une fonction.

Nous rappellerons brièvement les principales applications de la transposition de CLAISEN, en nous limitant au cas où X est un atome d'oxygène et où la transposition est simple.



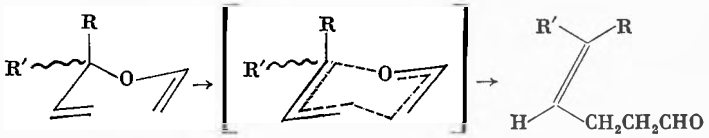
Les éthers allyl vinyliques sont obtenus par *trans*-éthérification ou par décomposition d'acétals allyliques. Par *trans*-éthérification avec l'éther-oxyde d'éthyle et de vinyle et transposition on introduit le groupe $-CH_2CHO$; des alcoylations angulaires sélectives ont ainsi été réalisées[2]. A partir d'acétals allyliques BRANNOCK[3] puis d'autres auteurs[4] ont synthétisé divers aldéhydes.

L'utilisation par MARBET et SAUCY[5] de l'éther éthyl isopropénylique avec les alcools α-acétyléniques a été reprise par la suite avec les alcools α-éthyléniques[6,7]. On introduit le groupe $-CH_2COCH_3$ après transposition.

Une autre modification fait appel à l'acétal diméthylique du diméthylacétamide ou bien au diméthylamino-1 méthoxy-1 éthylène[8,9]. On obtient un amide substitué.

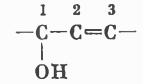
Pour la réaction de CARROLL[10], on admet un mécanisme très proche de celui des réactions précédentes[11–17]. Un alcool allylique réagit avec l'acétylacétate d'éthyle (ou d'autres β-céto-esters). Les acétylacétates intermédiaires se transposent et se décomposent en donnant des cétones γ-δ éthyléniques identiques à celles obtenues avec l'éther éthyl isopropénylique. Les rendements des deux réactions étant parfois différents pour un même alcool, on choisit l'une ou l'autre pour obtenir le produit désiré[6].

Les réactions citées sont stéréospécifiques, la double liaison étant *trans* de façon très prépondérante. La spécificité disparaît pratiquement (55 à 60% de dérivé *trans*) lorsque l'alcool étudié est un alcool tertiaire. La formation préférentielle de la double liaison *trans* est expliquée par une conformation privilégiée dans l'état de transition cyclohexanique. Lorsque l'alcool est tertiaire, l'état de transition serait un «cyclohexane» *gem*-disubstitué avec une conformation très légèrement privilégiée ayant le groupe le plus encombrant en position «équatoriale»:[17]



$\begin{cases} R = H \text{ ou alcoyle} < R' \\ R' > R \end{cases}$

La réaction de CARROLL donne de très bons résultats stéréospécifiques avec les alcools secondaires dont la position 3 n'est pas substituée[11];



* Reçu le 31 décembre 1969.

[1] A.F.THOMAS, *Chem. Comm. 1967*, 947, *1968*, 1657; *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 3281.
[2] A.W.BURGSTAHLER et I.C.NORDIN, *J. Amer. Chem. Soc. 83* (1961) 198.
[3] K.C.BRANNOCK, *J. Amer. Chem. Soc. 81* (1959) 3379.
[4] S.JULIA, M.JULIA et H.LINARES, *Bull. Soc. Chim. France 1962*, 1960; P.CRESSON, *Bull. Soc. Chim. France 1964*, 2618.
[5] R.MARBET et G.SAUCY, *Angew. Chem. 72* (1960) 869; *Chimia 14* (1960) 362.
[6] S.JULIA, M.JULIA, H.LINARES et J.C.BLONDEL, *Bull. Soc. Chim. France 1962*, 1947.
[7] G.SAUCY et R.MARBET, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 2091.
[8] A.E.WICK, D.FELIX, K.STEEN et A.ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta 47* (1964) 2425; D.FELIX, K.GSCHWEND-STEEN, A.E.WICK et A.ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta 52* (1969) 1030.
[9] D.J.DAWSON et R.E.IRELAND, *Tetrahedron Letters 1968*, 899; D.J.FAULKNER et M.R.PETERSEN, *Tetrahedron Letters 1969*, 3423.
[10] M.F.CARROLL, *J. Chem. Soc.* (London) *1940*, 704, 1266, *1941*, 507.
[11] W.KIMEL et A.C.COPE, *J. Amer. Chem. Soc. 65* (1943) 1992.
[12] J.DREUX et J.COLOGNE, *Bull. Soc. Chim. France 1955*, 1312.
[13] P.TEISSEIRE, *Recherches 5* (1955) 3.
[14] W.KIMEL, N.W.SAX, S.KAISER, G.G.EICHMANN, G.O.CHASE et A.OFNER, *J. Org. Chem. 23* (1958) 153.
[15] A.W.BURGSTAHLER et I.C.NORDIN, *J. Amer. Chem. Soc. 83* (1961) 198.
[16] R.K.HILL et E.SYNERHOLM, *J. Org. Chem. 33* (1968) 925.
[17] N.WAKABAYASHI, R.M.WATERS et J.P.CHURCH, *Tetrahedron Letters 1969*, 3253; C.L.PERRIN et D.J.FAULKNER, *Tetrahedron Letters 1969*, 2783.

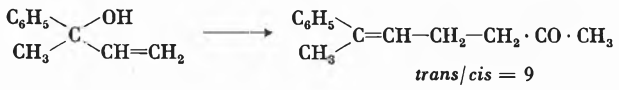
Tableau I

	Catalyseur	T°C	4 (1840*-1900)	1 (1940)	3 (2090)	5 (2190)	6 (2200)	2a (2250)	2b (2290)
1	$(i\text{PrO})_3\text{Al}$***	180	22**					31	47
	AcONa	180	11	2				36	51
		195	11	2				36	51
	sans	195	10	2				33	55
	DMF****	195	10	1				31	58
3	$(i\text{PrO})_3\text{Al}$	180	48		3	23	3	3	20
	AcONa	180	36		3	38	4	1	18
		195 (24 h)	60		1	22	3	2	12
	sans	180	48		1	11	14	7	19
	DMF	180	49		7,5	13	9	5	16

* Les valeurs entre parenthèses sont les indices déterminés selon KOVÁTS[19].
** Les pourcentages indiqués dans le tableau représentent les moyennes de plusieurs opérations; ils sont calculés par planimétrie des chromatogrammes (CPV) des mélanges réactionnels obtenus; ils sont contrôlés par pesée et analyse (chromatographie en phase vapeur et en couche mince) des fractions obtenues par chromatographie sur colonne de Kieselgel.
*** L'isopropylate d'aluminium est distillé juste avant l'emploi.
**** Le diméthylformamide sert de solvant: 50 ml pour 5g d'alcool.

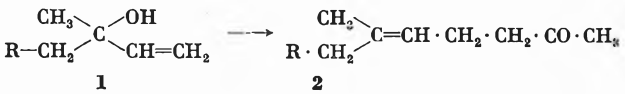
avec les alcools substitués en 3, cyclohexène-2 ol-1 par exemple, la réaction se fait avec un mauvais rendement et donne des produits secondaires[15]; un alcool tertiaire (linalol par exemple) conduit très facilement aux cétones γ-δ éthyléniques (avec 60% environ de l'isomère *trans*), alors que l'alcool primaire isomère (le géraniol) donne un mélange de produits[18].

Dans un cas seulement on a signalé une bonne stéréospécificité avec un alcool tertiaire[16]:



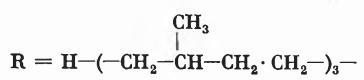
trans/*cis* = 9

Des résultats assez épars sont donnés dans la littérature à propos du couple géraniol-linalol[6, 7, 12, 17, 18], les diverses réactions ayant été effectuées par différents auteurs. Nous avons voulu effectuer ces transpositions sur le phytol et l'isophytol pour préciser les résultats obtenus avec un couple d'alcools allyliques isomères de ce type et voir si la présence de la longue chaîne aliphatique substituée apportait quelque changement à la stéréochimie des produits de transposition. Nos résultats avec la réaction de CARROLL sont résumés dans le tableau I. L'isophytol **1** donne, comme prévu, un bon rendement en cétones γ-δ éthyléniques *cis* **2a** et *trans* **2b**.



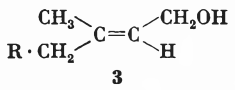
1 **2**

a: *cis*, b: *trans*

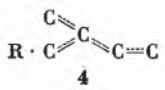


[18] P. TEISSEIRE, *Recherches 7* (1957) 29, *10* (1960) 18.
[19] E. Sz. KOVÁTS, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 1915.

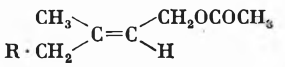
L'alcool primaire *trans*, le phytol **3**, donne un mélange de produits: phytadiènes **4**, acétate de phytyle **5**, acétonyl-3 phytène-1 **6** et cétones **2a** et **2b**.



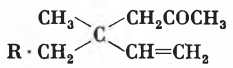
3



4



5

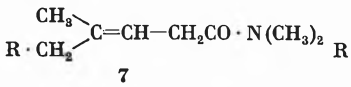


6

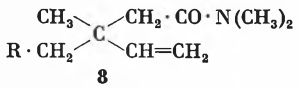
Le produit **6** est le produit normalement attendu par la transposition de l'acétylacétate de l'alcool primaire.

La suppression du catalyseur ne modifie pas sensiblement le résultat final de la réaction; peut-être cela change-t-il la durée nécessaire pour obtenir un rendement optimal, car des différences nettes ont été signalées dans le cas du linalol[12]. Il faut cependant noter l'augmentation du rendement en cétone **6** à partir du phytol **3** en l'absence de catalyseur ou si l'on opère dans le DMF.

Nous avons ensuite étudié la réaction du phytol et de l'isophytol avec l'acétal diméthylique du diméthylacétamide dans le xylène à 140° selon[8]; le chauffage a été prolongé pendant 15 h. Le phytol **3** conduit à l'amide **8** (IK: 2480) avec un rendement de 95% en moyenne, le reste étant formé de 3% de phytol et de 2% de phytadiènes.



7

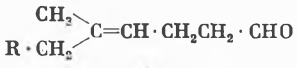


8

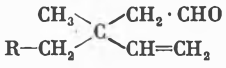
L'isophytol **1** ne se transforme pas complètement, mais à partir de 69% d'alcool transformé, on obtient uniquement les amides **7** (*trans*/*cis*: 41/28; IK 2620 et 2570).

Des résultats très comparables sont obtenus avec les éthers vinyliques. La *trans*-éthérification est effectuée selon WATANABE et CONLON[20] en utilisant l'acétate mercurique comme catalyseur. Le phytol **3** donne 84% d'aldéhyde **10**; on retrouve 10% de phytol et 3% de phytadiènes. Le produit **10** (IK : 2150) est accompagné de traces d'un autre produit (IK : 2160) dont nous n'avons pas déterminé la structure.

Avec l'isophytol, nous avons pu atteindre un taux de transformation de 70% avec formation des aldéhydes **9** (*trans*/*cis*: 60/40). Le tableau II résume les résultats obtenus dans diverses conditions.



9



10

Tableau II

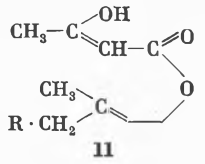
1re réaction ***		Ether	2e réaction		4	1	9a	9b
T°C	Durée(h)		T°C	Durée(h)			(2180)*	(2210)
40	8		190	2	3**	86	4,5	6,5
40	8		160	3	3	79	8	10
40	16		190	3	4	71	10	12
		~60			3	25	~12	
			240	0,25	25	16	23	36
40	48		190	2	13	24	25	38
			160	3	5	30	26	39
			140	5				

* et ** voir notes du tableau I.

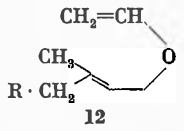
*** La 1re réaction correspond à la formation de l'éther, la 2e à la décomposition.

En résumé, les résultats décrits montrent que la présence de la longue chaîne phytyle ne modifie pas sensiblement la stéréochimie de la double liaison des cétones, aldéhydes ou amides obtenus à partir de l'alcool tertiaire, par rapport aux alcools analogues décrits dans la littérature. La réaction de CARROLL n'est pas, ici non plus, satisfaisante avec l'alcool primaire, par contre les deux autres réactions étudiées sont excellentes. On a déjà attribué à l'empêchement stérique la difficulté de transposition des acétylacétates des alcools primaires substitués sur le carbone 3, **11**, les deux «points d'attache» étant encombrés[11, 15]. Cet empêchement stérique est notablement diminué dans le cas des intermédiaires **12** et **13**; par contre, la difficulté de formation des intermédiaires, **14** et **15**, croît dans le cas des alcools tertiaires. Par une mise au point des conditions expérimentales on peut cependant atteindre des pourcentages de transformation plus importants que ceux signalés dans la littérature[12, 4].

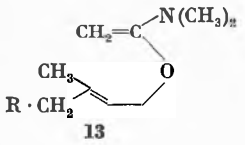
[20] W. WATANABE et L. CONLON, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 2828.



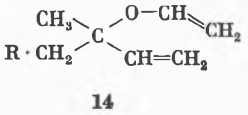
11



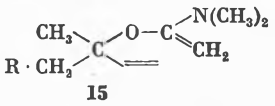
12



13



14



15

Nous poursuivons l'étude de ces transpositions avec d'autres éthers éthyléniques et diéniques.

Partie expérimentale

Parmi les produits préparés, cétones **2** et **6**, aldéhydes **9** et **10**, amides **7** et **8**, seule a été décrite une cétone **2**[21], obtenue avec un rendement de 30% par action du bromure de phytyle sur le dérivé sodé de l'acétylacétate d'éthyle, en vue d'obtenir un analogue de l'α-tocophérol; il s'agit très probablement de l'isomère *trans* **2b**.

Nous donnerons donc les caractéristiques spectrales des produits préparés. Les séparations sont effectuées par chromatographie:

- La chromatographie en phase vapeur analytique (CPV) et préparative (CPPV), est réalisée avec un Aerograph A700, sur une colonne de Pyrex de 3 m de long et 0,8 cm de diamètre, remplie de Chromosorb W silanisé 60–80 mesh chargé de 10% de phase stationnaire OV_1 (silicone fourni par Applied Science Laboratories, P.O. Box 440, State College, Pa.). Débit d'hélium vecteur: 150 ml/min. Les indices de rétention (IK) indiqués dans le texte ou dans les tableaux sont déterminés en utilisant la méthode décrite par KOVÁTS[20].
- La chromatographie sur colonne (CC) est effectuée sur Kieselgel Merck. La chromatographie sur couche mince (CM) est réalisée sur plaques de Kieselgel PF double fluorescence de 0,3 mm ou 0,5 mm, ou sur plaques Merck fluorescentes à 254 nm. Après examen en lumière UV (appareil Desaga Uvis) la révélation est faite par pulvérisation d'acide phosphomolybdique et étuvage 3 min à 130 °C, ou de Rhodamine B (solution à 2,5% dans l'éthanol) avec examen UV. Un aérosol de vanilline (3 g dans 100 ml d'éthanol contenant 0,5 ml d'acide sulfurique) permet de révéler entre autres composés les alcools et aldéhydes[22, 23].

Les structures sont établies d'après les spectres de masse (sur Varian Mat CH 7), infrarouges (sur Perkin-Elmer Infracord ou 221) et de RMN (sur Varian A 60), le TMS servant de référence interne, les déplacements chimiques étant exprimés en unités δ en ppm.

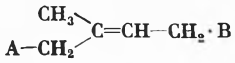
En chromatographie, les dérivés *cis* ont un temps de rétention plus faibles que les dérivés *trans* correspondants.

[21] P. KARRER et K.S. YAP, *Helv. Chim. Acta 24* (1941) 639.

[22] F. DRAHOWZAL et D. KLAMANN, *Mh. Chem. 82* (1951) 452.

[23] E. KNOBLOCH, *Chem. Zbl. 1958*, 8721: *Coll. Czech. Chem. Comm. 23* (1958) 36.

En RMN, on confirme les observations faites sur les doubles liaisons de type isoprénique:



La différence entre les déplacements chimiques des méthyles *cis* et *trans* est très faible (de l'ordre de 5 à 7 cps), mais systématique, le déplacement correspondant au méthyle *cis* étant plus grand que celui du méthyle *trans*[24]. Lorsqu'un groupe CO (aldéhyde, ester) est conjugué à la double liaison, la différence est plus importante et de sens inverse[25].

Modes opératoires

1) Réaction avec l'acétylacétate d'éthyle:

- 3 g de phytol **3** et 6 g d'acétylacétate d'éthyle sont portés progressivement en 1 à 2 h à 180°, puis laissés à cette température pendant 10 h, en présence de 0,2 g d'acétate de sodium anhydre, dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une garde désséchante. On filtre puis on distille sous pression réduite l'acétylacétate d'éthyle qui n'a pas réagi.
- Les conditions sont les mêmes avec l'isophytol **1**. Le mélange des cétones **2** distille à 210–213° sous 1 mm. – Les cétones **2** donnent le même produit d'hyrogénation, la tétraméthyl-6,10,14,18 nonadécanone-2 (M: 338, IR, RMN). Par chromatographie sur colonne la cétone *cis* **2a** est éluée au benzène, la *trans* **2b** à l'éther.

2) Réaction avec l'acétal diméthylique du N-diméthylacétamide:

- 10 g de phytol et 20 g de réactif sont chauffés 15 h dans du xylène à 140°. – Pour la purification par chromatographie sur colonne, l'amide **8** est élué avec un mélange éther de pétrole/éther: 50/50.
- Réaction identique avec l'isophytol. Les amides **7a** et **7b** sont séparés relativement facilement par chromatographie sur colonne, par élution à l'éther de pétrole (*E:* 60–80°) mélangé avec des quantités croissantes d'éther éthylique.

3) Réaction avec l'éther d'éthyle et de vinyle:

- 6 g de phytol, 100 ml d'éther d'éthyle et de vinyle et 5,2 g d'acétate mercurique sont chauffés à reflux 48 h sous atmosphère d'azote avec agitation. Après refroidissement, on ajoute 0,25 ml d'acide acétique glacial et l'agitation est poursuivie 3 h à température ambiante. Après addition d'un égal volume d'éther de pétrole (*E:* 40–60°), on lave avec 30 ml de potasse aqueuse à 5%. On sèche puis on évapore le solvant, et on porte le produit restant pendant 3 h à 160°C.
- Même opération avec l'isophytol.

[24] R.B.Bates et D.M.Dale, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 5749.
[25] J.W.K.Burrel, L.M.Jackman et B.C.L.Weedon, *Proc. Chem. Soc. 1959*, 264; L.M.Jackman et R.H.Wiley, *J. Chem. Soc.* (London) *1960*, 2886.

Caractéristiques des produits

2a: M 336 (318, 278).
IR: 1720 cm^{-1} (C=O); 1150 cm^{-1}.
RMN (CCl_4): **CH_3**–C=C 1,67; **CH_3**–CO 2,06 (*s*); –**CH_2**–CO 2,32 (*t*, $J \sim 4$ cps); –**CH**=C 5,06 (forme de triplet très aplati).

2b: spectres de masse et IR pratiquement identiques à ceux de **2a**.
RMN (CCl_4): **CH_3**–C=C 1,6; **CH_3**–CO 2,02 (*s*); –**CH_2**–CO 2,3 (*t*, $J \sim 4$ cps); –**CH**=C 5,05 (*t* élargi, $J \sim 6$ cps).
Les cétones **2a** et **2b** donnent le même produit d'hydrogénation: la tétraméthyl-6,10,14,18 nonadécanone-2; IR 1720 cm^{-1} (C=O). RMN (CCl_4): **CH_3**–CO 2,03; –**CH_2**–CO 2,33 (*t*, J 6,5 cps).

6: M 336 (321, 278).
IR: 1715 cm^{-1} (C=O); 3060, 1640, 995 et 910 cm^{-1} (CH=CH_2).
RMN (CCl_4): **CH_3**–CO 2,03 (*s*); **CH_2**–CO 2,36 (*s*); **CH_2**=CH, H_{trans} 4,87; H_{cis} 4,91 (m, J_{trans} 16,6 cps, J_{cis} 11,4 cps, J_{gem} 1,7 cps); –**CH**=**CH_2** 5,85 (2 *d*).

7a: M 365 (350).
IR: 1640 (C=O d'amide); 1125 cm^{-1}.
RMN (CCl_4): **CH_3**–C=C 1,66; –**CH_2**–C=C 2; –**CH_2**–CO (non équivalents) 2,19 et 2,25; **$(CH_3)_2$**N– 2,87 et 2,97, –**CH**=C 5,1 (forme de triplet aplati).

7b: Spectres de masse et IR pratiquement identiques à ceux de **7a**.
RMN (CCl_4): **CH_3**–C=C 1,63; –**CH_2**–C=C 1,93; –**CH_2**–CO (non équivalents) 2,22 et 2,27; **$(CH_3)_2$**N– 2,9 et 3; –**CH**=C 5,1 (large).

8: M 365.
IR: 1650 cm^{-1} (C=O d'amide); 1115 cm^{-1}; 910 cm^{-1} (CH=CH_2).
RMN (CCl_4): –**CH_2**–CO 2,23 (*s*); **$(CH_3)_2$**N– 2,84 et 2,96; **CH_2**=CH, H_{trans} 4,84, H_{cis} 4,87 (*m*, J_{trans} 15,5, J_{cis} 8,2, J_{gem} 1,4 cps); –**CH**=CH_2 5,91 (2 *d*).

9a: M 322 (304, 278).
IR: 2700 cm^{-1} (C–H d'aldéhyde); 1720 cm^{-1} (C=O).
RMN (CCl_4): **CH_3**–C=C 1,67; –**CH_2**–C=C 2 (*t* élargi; –**CH_2**–CO 2,35; –**CH**=C 5,08 (*t* élargi, $J \sim 6$ cps); –**CHO** 9,7 (*t*, J 1–1,5 cps).

9b: spectres de masse et IR pratiquement identiques à ceux de **9a**.
RMN (CCl_4): **CH_3**–C=C 1,62; –**CH_2**–C=C 1,95; –**CH_2**–CO 2,35; –**CH**=C et –**CHO**, comme pour **9a**.

10: M 322.
IR: 2700 cm^{-1} (C–H d'aldéhyde); 1720 cm^{-1} (C=O); 3060, 1640, 995, 915 cm^{-1} (CH=CH_2).
RMN (CCl_4): –**CH_2**–CO 2,27 (*d*, J 3 cps); **CH_2**=CH, H_{trans} 4,95, H_{cis} 5,07 (*m*, J_{trans} 16,5, J_{cis} 11, J_{gem} 1,7 cps); –**CH**=**CH_2** 5,86 (2 *d*); **CHO**–CH_2 9,65 (*t*, J 3 cps).

J. P. Marion et Y. Bessière-Chrétien

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure*
24, rue Lhomond, F-75-Paris 5e

* Laboratoire de mécanismes réactionnels associé au CNRS.

Reaktivität von Koordinationsverbindungen, XXI[1]: Zur Reversibilität der Bindung von molekularem Sauerstoff an Kobalt(II)-Chelate

Summary

The dissociation of a binuclear cobalt(II)-chelate of triethylenetetramine (TRIEN) with O_2 and OH^- as bridging ligands has been studied in different salt media. At *p*H 2 in the presence of Cl^- the O_2-adduct dissociates reversibly to Co^{2+}, TRIEN and O_2. On the contrary, SO_4^{2-} causes partial irreversible oxidation to $Co^{III}(TRIEN)^{3+}$. In the latter case formation of a highly reactive cobalt(III)peroxo intermediate has been proved. Ion pair formation must be accounted for the different behaviour in Cl^-- and SO_4^{2-}-solutions.

Wie wir in früheren Mitteilungen[2,3] berichtet haben, wird O_2 in wäßriger Lösung in reversibler Weise an Kobalt(II)-Polyaminchelate addiert, bei welchen mindestens eine Koordinationsstelle labil besetzt ist. In den meisten bisher untersuchten Fällen[4] bilden sich binukleare Systeme mit O_2 als Brückenligand. Die Reversibilität der Reaktion ist einerseits durch die in saurer Lösung stattfindende quantitative Dissoziation in die Edukte Co^{2+}, TRIEN und O_2 belegt. WILKINS und Mitarbeiter[5] fanden überdies an einer Reihe verschiedener Kobalt(II)-Chelate gute Übereinstimmung der aus Gleichgewichtsmessungen ermittelten Stabilitäten der entsprechenden Addukte von Typ $Co^{II}O_2Co^{II}$ mit Konstanten, die aufgrund von kinetischen Daten erhalten wurden. Im Falle von Chelaten mit 4-zähnigen Komplexbildnern, wie z.B. Triäthylentetramin (TRIEN), bildet sich ein über OH^- noch zusätzlich verbrücktes binukleares System[3] (I).

$$(TRIEN)Co\overset{O_2}{\underset{OH}{}}Co(TRIEN)^{3+} + 9H^+ \quad (I)$$
$$\rightarrow 2Co^{2+} + 2(TRIEN)H_4^{4+} + O_2 + H_2O \qquad (1)$$

Wie wir fanden, führt dessen Dissoziation (1) in saurem, Cl^--haltigem Milieu im *p*H-Bereich von 6 bis hinunter zu etwa 1,8 ebenfalls unter O_2-Abgabe zu unverändertem Co^{2+}[3]. Wird in derselben Lösung der *p*H-Wert durch Basenzugabe wieder auf 8–9 erhöht, findet nach Luftsättigung Rückbildung des binuklearen O_2-Adduktes I statt. Spektrophotometrisch kann auf diese Weise die Reversibilität der Reaktion quantitativ bestimmt werden. Wie aus Abb. 1 hervorgeht, sinkt die Reversibilität unterhalb *p*H 1,8 rapid ab. Aus dem Absorptionsspektrum muß geschlossen werden, daß in stark saurer Lösung Oxydation (2) eintritt.

[1] XX: Redoxverhalten von Oxo-3,5-disulfobrenzcatechinatovanadium(V), D. BRAUN-STEINLE und S. FALLAB, *Chimia 23* (1969) 269.
[2] S. FALLAB, *Chimia 21* (1967) 538.
[3] S. FALLAB, *Chimia 23* (1969) 177.
[4] Kürzlich haben A.L. CRUMBLISS und F. BASOLO über ein mononukleares O_2-Addukt von Bis-(acetylaceton)-äthylendiimin-kobalt(II) berichtet: *Science 164* (1969) 1168.
[5] J. SIMPLICIO und R.G. WILKINS, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 1325; F. MILLER, J. SIMPLICIO und R.G. WILKINS, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 1962.

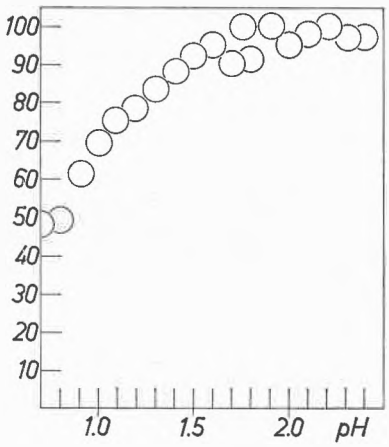


Abb. 1. Reversibilität der Bildung des μ-Disauerstoff-μ-hydroxo-bis-(triäthylentetramin)-dikobalt-Ions in Abhängigkeit vom *p*H-Wert der Lösung von Reaktion (1) bzw. (2) in HCl

$$(TRIEN)Co\overset{O_2}{\underset{OH}{}}Co(TRIEN)^{3+} + 3H^+$$
$$\rightarrow 2Co(TRIEN)^{3+} + H_2O + H_2O_2 \qquad (2)$$

Eine genauere Untersuchung der Abhängigkeit der Reversibilität vom *p*H ergab nun das erstaunliche Resultat, daß die Reaktionsweise von I in saurer Lösung entscheidend von im Milieu vorliegenden Anionen abhängig ist. So tritt in Gegenwart von SO_4^{2-} auch bei *p*H > 1,8 zu einem gewissen Anteil, in Abhängigkeit von der $[SO_4^{2-}]$, Reaktion (2) ein (Abb. 2). Zur quantitativen Untersuchung dieses Verhaltens wurde wie folgt verfahren:

Eine $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ mMol $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $5 \cdot 10^{-2}$ mMol TRIEN · 4 HCl und 0,5 mMol Tetramethyläthylendiamin (zur schwachen Pufferung im *p*H-Gebiet 7–10) enthaltende Lösung vom Gesamtvolumen 20 ml wird auf *p*H 8–9 eingestellt und während 2 Minuten gut mit Luft durchspült. Unter diesen Bedingungen bilden sich in praktisch quantitativer Ausbeute $6{,}25 \cdot 10^{-4}$ mMol I. Die Lösung zeigt ein scharfes Absorptionsmaximum bei 360 nm mit $\varepsilon = 6{,}4 \cdot 10^3$. 1 ml dieser mehrere Tage haltbaren Stammlösung von I wird nun zu 19 ml einer auf *p*H 2,0 eingestellten Lösung von HCl oder H_2SO_4 gegeben, die zusätzlich Cl^- bzw. SO_4^{2-} in der gewünschten Konzentration enthält. Die Lösung wird alsdann stehen gelassen, bis I mindestens zu 95% verschwunden ist, was leicht spektrophotometrisch kontrolliert werden kann. Zur Einstellung der gewünschten Salzkonzentration wurden KCl und Na_2SO_4, für extrem hohe Konzentration LiCl und Li_2SO_4 verwendet. Die Absorptionsbande von I ist in den konzentrierten Salzlösungen um etwa 3% erniedrigt. In Gegenwart von SO_4^{2-}, nicht aber von Cl^-, zeigt sich eine Verschiebung des Maximums auf 356 nm.

In Lösungen von KCl oder LiCl bis zu $[Cl^-] = 3M$ und *p*H = 2 lag der so gemessene Reversibilitätswert stets zwischen 95 und 100%. In Gegenwart von Na_2SO_4 oder Li_2SO_4 hingegen ergeben sich die in Abb. 2 dargestellten Resultate. Die Meßwerte sind unabhängig vom Kation des zugesetzten Salzes. Werden einem Reaktionsmilieu mit $[Li_2SO_4] = 1$ M, in dem die Dissoziation von I zu etwa 55% zu Co^{2+} und O_2 verläuft (vgl. Abb. 2), noch Chloride zugesetzt, so erhöht sich der Re-

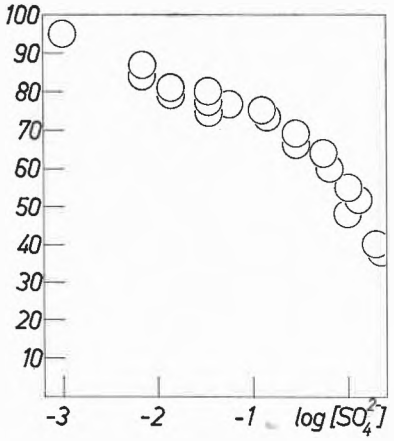


Abb. 2. Reversibilität der Bildung des μ-Disauerstoff-μ-hydroxo-bis-(triäthylentetramin)-dikobalt-Ions in Abhängigkeit der $[SO_4^{2-}]$ der Lösung von Reaktion (1) bei pH 2

versibilitätswert wieder: bei [LiCl] = 0,5, 1 und 2,5 M auf 68%, 74% bzw. 83%. Das Absorptionsspektrum der sauren, stark SO_4^{2-}-haltigen Reaktionslösungen läßt sich mit demjenigen von Co(TRIEN)$(H_2O)_2^{3+}$ identifizieren. Zur weiteren Bestätigung dieses Befundes setzten wir die Reaktionslösungen vom pH 2 nach erfolgter Dissoziation (1) bzw. Oxydation (2) mit J^- um.

Zur eingangs beschriebenen Reaktionslösung vom Volumen 20 ml werden nach vollständigem Verschwinden der Absorption von I 2 ml einer 2 M-KJ-Lösung zugesetzt und die Bildung von J_2 anhand von dessen Absorptionsbande bei 355 nm ($\varepsilon = 2{,}9 \cdot 10^4$) verfolgt. Nach etwa 60 Minuten erreicht E_{355} einen Endwert, aus dem durch Vergleich mit einer aus KJO_3 hergestellten J_3^--Lösung die jeweilige J_2-Ausbeute berechnet wurde. Wie erwartet, hängt auch die Bildung von J_2 in analoger Weise vom Milieu der Lösung ab. In KCl- und LiCl-Lösungen wird nach erfolgter Dissoziation (1) bis auf einen unsignifikanten Rest kein J_2 gebildet. In SO_4^{2-}-haltigen Lösungen stimmt das gefundene J_2 auf der Basis der Redoxstöchiometrie (3) mit den oben gefundenen Reversibilitätswerten auf $\pm 5\%$ genau überein.

$$Co^{II}O_2Co^{II} + 2J^- + 4H^+ \rightarrow 2Co^{III} + 2H_2O + J_2 \qquad (3)$$

Bei Versuchen, aus der Geschwindigkeit der Umsetzung der sauren, SO_4^{2-}-haltigen Lösungen von I mit J^- weitere Hinweise für die Natur der Reaktionsprodukte von (2) zu erhalten, fanden wir, daß $d[J_2]/dt$ wesentlich von der Wartezeit abhängig ist, die zwischen Ansäuern der Lösung von I und der KJ-Zugabe eingeschaltet wird. In einer 1 M-Na_2SO_4-Lösung, in der nach Abb. 2 erwartet werden darf, daß etwa 40% von I nach (3) reagieren, ergeben sich nach 30 Minuten oder mehr bei der Reaktion mit J^- Geschwindigkeitswerte von $dE_{355}/dt = 0{,}0012 \pm 0{,}0002\ min^{-1}$. Bei Verkürzung der Wartezeit auf etwa 10 min ist die Umsetzung mit J^- so rasch, daß $d[J_2]/dt$ mit üblichen spektrophotometrischen Methoden nicht mehr meßbar ist. Eine Abschätzung ergibt etwa $0{,}02\ min^{-1}$. Zur Deutung dieser Geschwindigkeitswerte untersuchten wir noch die Geschwindigkeit von (4) unter vergleichbaren Bedingungen: pH = 2, $[SO_4^{2-}] = 1$. Bei Verwendung einer $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ mMol H_2O_2 (entsprechend 60% Reversibilität in 1 M-Na_2SO_4-Lösung) enthaltenden Lösung fanden wir $dE_{355}/dt = 0{,}0011\ min^{-1}$.

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2J^- \rightarrow J_2 + 2H_2O \qquad (4)$$

Es kann demnach kein Zweifel bestehen, daß in Gegenwart von SO_4^{2-} I zu einem gewissen Anteil einer intramolekularen Redoxreaktion (5) unterliegt, deren Endprodukte H_2O_2 und Triäthylentetramin-kobalt(III) sind, währenddem in Gegenwart von Cl^- praktisch vollständig Dissoziation zu Co^{2+} und O_2 eintritt (6). Die Wirkungen von Cl^- und SO_4^{2-} auf den Reaktionsverlauf von I scheinen kompetitiv, was aufgrund einer spezifischen Ionenpaarbildung mit dem 3^+-wertigen Kation I erklärt werden muß. Für die unterschiedliche Reaktivität der beiden Ionenpaare $(I)(SO_4^{2-})$ und $(I)(Cl^-)$ kann einstweilen keine Deutung gegeben werden. Die gemessene hohe Reaktionsgeschwindigkeit, mit der J^- oxydiert wird, wenn man KJ kurz nach Beginn der Umsetzung (5) zur Reaktionslösung gibt, muß, da I mit J^- in neutraler Lösung praktisch nicht reagiert, auf ein Zwischenprodukt X zurückgeführt werden, dessen Redoxaktivität diejenige von H_2O_2 um mindestens einen Faktor 20 übertrifft. Die genaue Zusammensetzung von X kann vorerst nicht angegeben werden. Es muß sich jedoch notwendigerweise um einen mononuklearen oder binuklearen Kobalt(III)-Peroxokomplex handeln. Das reversible μ-Disauerstoff-dikobalt(II)-Ion reagiert zunächst intramolekular unter Bildung von μ-Peroxo-

$$I \xrightarrow{H^+,\ SO_4^{2-}} X \rightarrow 2Co(TRIEN)^{3+} + H_2O_2 \qquad (5)$$

$$I \xrightarrow{H^+,\ Cl^-} 2Co^{2+} + 2\,TRIEN + O_2 \qquad (6)$$

$$Co^{II}O_2Co^{II} \rightarrow Co^{III}OOCo^{III} \qquad (7)$$

$$Co^{II}O_2Co^{II} \rightarrow Co^{III}(O_2^{2-}) + Co^{III} \qquad (8)$$

$$Co^{II}O_2Co^{II} \rightarrow Co^{II} + Co^{III}(O_2^-) \qquad (9)$$

dikobalt(III) (7), das schließlich unter Bildung von H_2O_2 hydrolysiert. Denkbar ist aber auch gleichzeitige Dissoziation eines Co^{III} (8). Ein Mechanismus, bei dem das binukleare Addukt I unter Abspaltung eines Co^{II} reagiert (9), stände jedoch im Widerspruch zur experimentell festgestellten Stöchiometrie (3), wonach pro $Co^{II}O_2Co^{II}$ insgesamt nur 2 J^- oxydiert werden, denn $Co^{III}(O_2^-)$ hätte 3 Oxydationsäquivalente.

Die vorliegenden Ergebnisse machen klar, daß, wie auch von anderen Autoren postuliert wird[6], die beiden Formulierungen $Co^{II}O_2Co^{II}$ und $Co^{III}(O_2^{2-})Co^{III}$ nicht bloß mögliche Grenzformeln derselben Partikel sind, sondern daß bei der Bildung eines echten Kobalt(III)-Peroxokomplexes aus dem Kobalt(II)-Sauerstoff-Addukt eine mit Strukturänderungen verbundene Energiebarriere überschritten werden muß.

Frl. E. THOMMEN danken wir für die gewissenhafte Ausführung der spektrophotometrischen Messungen. Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 4689.2) sei für die finanzielle Unterstützung gedankt.

S. FALLAB

Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel

[6] M. S. MICHAILIDIS und R. B. MARTIN, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 4683. Vgl. hierzu: E. BAYER und P. SCHRETZMANN, *Structure & Bonding 2* (1967) 195 ff.

Versammlungsberichte

Basler Chemische Gesellschaft

4. Dezember 1969

Prof. Dr. H. Sachsse (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Mainz), *Molekularbiologie und Evolution*

Die Molekularbiologie hat uns gelehrt, daß das Wachstum und die Entfaltung der Form bei der Ontogenese durch die genetische Information bestimmt wird. Man versteht darunter die Anordnung der Nukleinsäuremoleküle in der Keimzelle, die als Anfangsbedingung wie die Programmierung eines geregelten Prozesses den weiteren biologischen Ablauf bestimmt. Es stellt sich nun die Frage, wie die in der genetischen Information manifestierte hohe Ordnung, die einer negativen Entropie entspricht[1], im Laufe der Evolution zustande kommt, wo doch aufgrund des Entropiesatzes alle Prozesse in Richtung der Verminderung der Ordnung und Vermehrung der Entropie verlaufen. Dazu ist zunächst festzustellen, daß der Entropiesatz die Richtung der Naturprozesse nicht hinreichend bestimmt. Er verlangt zwar, daß sich alles auf einen bestimmten thermodynamischen Endzustand hin bewegt, aber er enthält keine Aussagen über den Weg und über die Zwischenstufen, über die dieser Gleichgewichtszustand erreicht wird. Hierfür gibt es aber zumeist verschiedene Möglichkeiten, wie aus der Praxis der Katalyse wohl bekannt ist. Praktisch wird ein System immer den Weg wählen, der den geringsten Reaktionswiderstand besitzt, bei der Konkurrenz der Reaktionsmöglichkeiten trägt der Umsatz mit der größten Reaktionsgeschwindigkeit den Sieg davon. Die besondere Art, wie sich die quantenmechanischen Bindungskräfte mehrerer Reaktionspartner gegenseitig beeinflussen, hat nun zur Folge, daß häufig Prozesse, die über komplizierte Zwischenverbindungen verlaufen, schneller vonstatten gehen. Ein geeignetes Hinzutreten weiterer Reaktionspartner erleichtert den Reaktionsweg. Durch komplizierte räumliche Anordnung können die Aktivierungsschwellen herabgesetzt werden. Hierauf beruht die Wirkung der Katalysatoren, und zahlreiche Beispiele zeigen, daß die Aktivität von Katalysatoren durch Zusätze, durch Formierung, durch Differenzierung erhöht werden kann, und zu noch größeren Reaktionsbeschleunigungen führen die sehr viel differenzierteren Biokatalysatoren, die Enzyme und Hormone. Der Wettbewerb der Reaktionsgeschwindigkeiten beherrscht alle Naturprozesse, und auch bei der biologischen Entwicklung siegt nicht das, was besser zur Umwelt paßt oder zweckmäßiger ist oder größere Überlebens- oder Existenzchancen hat, sondern dasjenige, was schneller reagiert. In der Reaktionsgeschwindigkeit ist aber das Differenzierte dem Einfachen überlegen. Bereits die prävitale Evolution läßt sich als Auslese der komplizierteren Molekülanordnungen im Wettbewerb der Reaktionsgeschwindigkeiten verstehen. Desgleichen beobachten wir bei der Evolution der Organismen ein Hervortreten von immer höherer Ordnung verbunden mit einer raschen Steigerung des Entwicklungstempos. Alle weiteren Entwicklungsfortschritte sind gekennzeichnet durch Differenzierung, Arbeitsteiligkeit und damit verbundene Beschleunigung. Das gilt ebenso für die Spezialisierung der Organe höherer Organismen, für die pflanzlich-tierischen Lebensgemeinschaften wie für die kulturellen Leistungen des Menschen[2].

Bei dieser Bevorzugung des Geordneten im Entwicklungsprozeß wird die Ordnung nicht geschaffen, sondern sie stammt aus dem Vorrat an negativer Entropie, an Unwahrscheinlichkeit, an Information, der im Anfangszustand der Entwicklung vorhanden ist. Infolge der Kraftfelder zwischen Atomen und Molekülen treten diese Anordnungen im Wettbewerb der Reaktionsgeschwindigkeiten im Laufe der Entwicklung als sichtbare Ordnung bei der Entstehung und Entfaltung der Formen zutage. Auch die Ordnung, die der Mensch «schafft», ist in diesem Sinne nur umgewandelte Ordnung, die aus dem Reservoir der Natur an negativer Entropie stammt. Wir sollten daher bei der Evolution nicht von der Entstehung, sondern von der Emergenz der Ordnung sprechen.

Das Gesetz vom Wettbewerb der Geschwindigkeiten beherrscht auch die geistesgeschichtliche Entwicklung des Menschen, und die damit verbundene Beschleunigung der Entwicklung führt insbesondere in unserer Zeit zu neuartigen Problemen, denen die Menschheit von heute gegenübersteht.

[1] Daß die Information einer negativen Entropie und damit einer Ordnung gleichzusetzen ist, hat L. Brillouin ausgeführt. Siehe dazu: Brillouin, *Science and Information Theory*, Academic Press, New York 1965, ferner J. Peters, *Einführung in die allgemeine Informationstheorie*, Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1967.

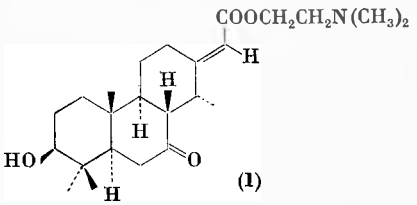
[2] H. Sachsse, *Die Erkenntnis des Lebendigen*, Vieweg, Braunschweig, 1968, S. 171 ff., ferner: Sachsse, *Über die Richtung der Naturprozesse*, Philosophia Naturalis, Band IX (1966) S. 427; sowie Sachsse, Einige Bemerkungen zur Kinetik und Thermodynamik, *Angew. Chem. 61* (1949) 413.

Autoreferat

8. Januar 1970

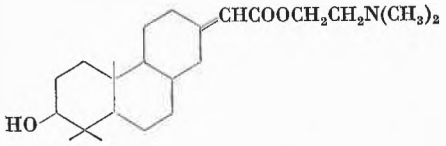
Dr. H. Hauth (Sandoz AG, Basel), *Synthesen auf dem Gebiet des herzaktiven Alkaloids Cassain*

Die den Herzglykosiden ähnliche positiv-inotrope Wirkung der *Erythrophleum*-Alkaloide war seit langem bekannt. Ihre eingehende pharmakologische und klinische Prüfung scheiterte bisher daran, daß die Wirkung im Vergleich zu den Herzglykosiden zu flüchtig war. Da für eine chemische Bearbeitung ausreichende Mengen Reinalkaloid nicht zugänglich sind, wurden Versuche unternommen, pharmakologisch aktive Derivate auf synthetischem Wege herzustellen.

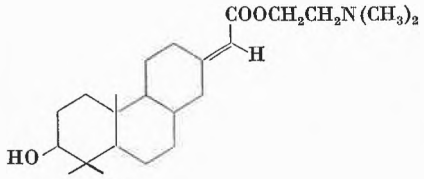


(1)

Im Anschluß an die Aufklärung der absoluten Konfiguration des Cassains (**1**), dem vor 45 Jahren erstmals rein isolierten Hauptalkaloid von *Erythrophleum guineense*, wurden einige Verbindungen synthetisiert. Ihre Auswahl erfolgte auf Grund von Erfahrungen mit Modellverbindungen und durch Vergleich der Struktur von verschiedenen *Erythrophleum*-Alkaloiden mit Herzglykosiden. Die synthetisierten, racemischen Cassensäurederivate, die sich durch die Anzahl der Methylgruppen und Doppelbindungen unterschieden, zeigten bei ihrer Prüfung am insuffizienten, isolierten Katzenherz recht beachtliche Unterschiede. Am wirksamsten erwies sich die Verbindung (**2**), die bezüglich der semizyklischen Doppelbindung als Isomerengemisch vorlag. Die Trennung in die Isomeren erbrachte eine Wirkungssteigerung, wobei das Cassensäurederivat (**3**), das wesentlich aktiver war als das Isocassensäurederivat, das natürliche Cassain (**1**) in der Wirkungsdauer um nahezu das Doppelte übertraf. Die Auftrennung des Isomerengemisches (**2**) gelang im präparativen Maßstab, die Konfigurationsaufklärung der Isomeren erfolgte durch detaillierte NMR-Untersuchungen.



(2)



(3)

Die Versuche zur Verbesserung der pharmakologischen Wirkung von (3) ergaben, daß der α,β-ungesättigte Dimethylaminoäthylester für die positiv-inotrope Wirkung notwendig ist. Jede Änderung an der Estergruppe und an der Doppelbindung führte zu einem Wirkungsabfall. Der Ersatz der OH-Gruppe in (3) durch eine NH_2-Gruppe hatte ebenfalls einen Wirkungsabfall zur Folge; hingegen verstärkte sich die Wirkung beim Übergang zur Ketogruppe erheblich. Durch Derivierung dieser funktionellen Gruppen konnte die pharmakologische Wirkung weiter beeinflußt werden. So steigerten sich z. B. bei Carbamaten von (3) und Amiden der 3-Amino-Verbindung sowohl Intensität als auch Wirkungsdauer. Das Glucosid von (3) zeigte überraschenderweise eine geringere Aktivität, womit sich die Cassensäurederivate von den Herzglykosiden unterscheiden.

Mit den aufgezeigten Derivaten ließ sich beweisen, daß die herzaktiven Eigenschaften der Cassensäurederivate durch chemische Veränderungen beeinflußt werden können. Die racemischen Verbindungen übertrafen die Wirkung des Cassains (1) bereits erheblich. Mit ihrer Intensität übertrafen sie auch die Herzglykoside, deren langanhaltende Wirkung bisher aber noch nicht erreicht werden konnte. *Autoreferat*

Seminar der Chemischen Institute der Universität Bern

8. Dezember 1969

GERHARD GEIER (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH, Zürich), *Die Substitutionsgeschwindigkeiten des koordinierten Wassers in Komplexen der Seltenen Erden*

Mittels der Temperatursprung-Relaxationsmethode wurden die Substitutionsgeschwindigkeiten des koordinierten Wassers in Komplexen der dreiwertigen Lanthaniden (Ln) bestimmt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt erfolgt nach einem dissoziativen Mechanismus. Bei den Aquoionen besteht keine einfache Abhängigkeit zwischen dem Ionenradius und der Geschwindigkeit der Wassersubstitution. Von La bis Lu variieren die charakteristischen Geschwindigkeitskonstanten innerhalb einer Größenordnung. Das kinetische Verhalten weist u. a. darauf hin, daß in verdünnten wässerigen Lösungen die Koordinationszahl (vermutlich 9) in den reinen Aquokomplexen innerhalb der gesamten Lanthanidensequenz konstant bleibt. Ein ganz anderes Verhalten wird bei den Ln-EDTA-Aquokomplexen festgestellt. Hier wechselt die Koordinationszahl im Bereich Sm, Eu, Gd, Tb. In diesem Übergangsbereich treten Gleichgewichte auf zwischen zweierlei EDTA-Komplexen, die sich in der Zahl der in der inneren Koordinationssphäre gebundenen Wassermoleküle unterscheiden. In beiden Komplexarten wirkt das EDTA als sechszähniger Ligand. Bei gegebenem Ln-Ion ist die Geschwindigkeit der Wassersubstitution in den EDTA-Komplexen mit niedriger Koordinationszahl 10mal schneller als in den Komplexen mit höherer Koordinationszahl. Bei beiden EDTA-Komplexserien werden mit abnehmendem Ionenradius die charakteristischen Wassersubstitutionsgeschwindigkeitskonstanten kleiner. Innerhalb der gesamten Ln-Sequenz variieren die Konstanten um mehr als drei Größenordnungen. Der unerwartet große Einfluß des koordinierten EDTA-Liganden auf die Substitutionslabilität der restlichen Wassermoleküle steht in engem Zusammenhang mit der unterschiedlichen räumlichen Anordnung der Ligandatome in diesen Komplexen. *Autoreferat*

Chemische Gesellschaft Zürich

17. Dezember 1969

F. SANGER (MRC Laboratory of Molecular Biology, Cambridge, England), *Nucleotide Sequences in* RNA

In order to develop simpler and more rapid techniques for analysing nucleotide sequences a two-dimensional "fingerprinting" method of fractionation was devised for use with highly labelled ^{32}P-containing RNA (SANGER, BROWNLEE and BARRELL, 1965). Fractionation in the first dimension was by high voltage ionophoresis on cellulose acetate at *p*H 3·5, and in the second dimension by ionophoresis on DEAE-paper at an acid *p*H. This method was found to give good fractionations of nucleotides up to about ten residues long, and corresponding microtechniques were devised for studying the sequences of the ^{32}P-labelled nucleotides that were obtained. The method was first applied to the 5S ribosomal RNA from *E. coli*, an RNA containing 120 nucleotides and no minor bases. The products of a complete digestion with ribonuclease T1 and pancreatic ribonuclease were fractionated and their complete sequence determined. In order to isolate larger fragments from partial digests with the ribonuclease an alternative second dimension had to be devised. The most successful method was to use a type of displacement chromatography on DEAE-paper in which a chromatogram was developed with a high concentration of a mixture of non-radioactive nucleotides. The radioactive nucleotides to be separated moved down the chromatogram with the fronts of the corresponding non-radioactive components. This method, known as "homochromatography" gave good separations of nucleotides between about 10 and 30 residues long and it was possible to isolate sufficient partial digestion products from the 5S RNA to deduce a complete nucleotide sequence (BROWNLEE, SANGER and BARRELL, 1968).

The method could be improved by using homochromatography on thin-layer systems rather than on DEAE-paper, and nucleotides up to about 50 residues could be fractionated in this way. This method is currently being used to deduce the sequence of the 6S RNA, an RNA of 181 residues which is present in the cytoplasm of *E. coli*.

Studies were then initiated on the RNA of bacteriophage R17. This contains 3300 residues and codes for the synthesis of three proteins, one of these being the coat protein whose amino acid sequence has been determined (WEBER, 1967). The products of complete digestion of the R17 RNA with ribonuclease T_1 were fractionated on the two-dimensional homochromatography system and the sequence of some of the larger nucleotides which were separated could be determined. One of these (nucleotide A) contained 21 nucleotides and had a nucleotide sequence that was related by the genetic code to the sequence of seven amino acids in the coat protein. In order to isolate larger fragments from the R17 RNA it was subjected to a very limited partial digestion with ribonuclease T_1 and the products fractionated by electrophoresis on acrylamide gel. A limited number of well resolved products were obtained, ranging from 10–300 nucleotides in length. One of the bands (band 21) gave nucleotide A on hydrolysis with ribonuclease T_1, and indicated that it was derived from the coat protein cistron of the R17 RNA. Further analysis of this band revealed a sequence of nucleotides of 57 residues which was related by the genetic code

to a sequence of 19 amino acids in the coat protein. The sequence suggested that in the intact RNA this sequence was folded in a simple "hairpin" loop in which 19 out of a possible 24 base pairs are made (ADAMS *et al.*, 1969).

Further studies on the bands obtained from the acrylamide gel fractionation have revealed the presence of three other nucleotide sequences which are probably derived from the coat protein cistron. One of these (J. NICHOLS, unpublished) contains a nucleotide sequence corresponding to the C-terminal amino acids of the coat protein. This is followed by the sequence UAAUAG: thus the coat protein cistron is terminated by two consecutive termination sequences.

References

ADAMS J.M., P.G.N. JEPPESEN, F. SANGER and B.G. BARRELL, *Nature* (London) *223* (1969) 1009.
BROWNLEE G.G. and F. SANGER, *Eur. J. Biochem.* (in press).
BROWNLEE G.G., F. SANGER and B.G. BARRELL, *J. Mol. Biol. 34* (1968) 379.
SANGER F., G.G. BROWNLEE and B.G. BARRELL, *J. Mol. Biol. 13* (1965) 373.
WEBER K., *Biochemistry 6* (1967) 3144.

Summarized by the author

Société chimique de Genève

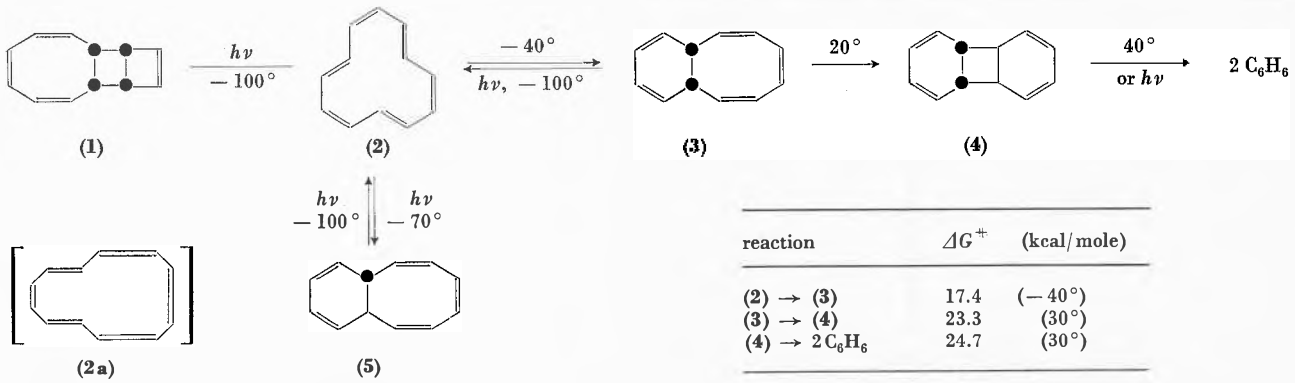
16 janvier 1970

Prof. Dr. G. SCHRÖDER (Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe), *Some Recent Advances in the Chemistry of [12]- and [16] Annulenes*

[12] Annulenes

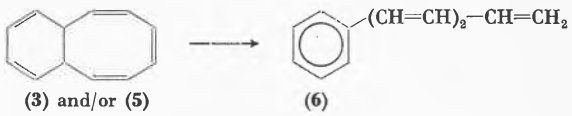
Irradiation of syn-tricyclo[8.2.0.0^{2,9}]dodeca-3.5.7.11-tetraene (**1**) with a low pressure mercury lamp at $-100°$ gives rise in 75% yield to [12] annulene which upon catalytic hydrogenation at $-75°$ using a rhodium catalyst produces in good yield cyclododecane[1]. The NMR-spectrum at $-100°$ of the [12] annulene reveals two pseudo-singlets at 3.13 and 4.2 τ with relative intensities of 1:1. The NMR-spectrum is temperature-dependent between $-130°$ and $-170°$. At $-170°$ it reflects practically the static situation and it consists of two broad bands centered at 2.1 and 4.1 τ with intensities approximately in the ratio of 3:9[2]. The low field signal at $-170°$ is assigned to the three inner protons of a [12] annulene with alternating *cis* and *trans* double bonds (**2**). Model considerations indicate that, in order to accomodate the three inner protons with minimum non-bonding interactions, the mean torsion angle around the single bonds would have to be as high as 50 to 60 degrees.

(**2**) rearranges thermally at $-40°$ cleanly to *cis*-bicyclo[6.4.0]dodeca-2.4.6.9.11-pentaene (**3**)[3]. At 20° (**3**) disappears rapidly to give exclusively dimeric benzene (**4**) which at 40° disintegrates into benzene[3]. Some kinetic data are shown in our scheme.



(**1**) (**2**) (**3**) (**4**) (**2a**) (**5**)

reaction	ΔG^{+}	(kcal/mole)
(**2**) → (**3**)	17.4	(— 40°)
(**3**) → (**4**)	23.3	(30°)
(**4**) → 2 C_6H_6	24.7	(30°)



(**3**) and/or (**5**) (**6**)

UV-irradiation of (**2**) at $-70°$ yields *trans*-bicyclo[6.4.0]-dodeca-2.4.6.9.11-pentaene (**5**). The rate of this photochemically induced conversion of (**2**) to (**5**) is temperature-dependent.

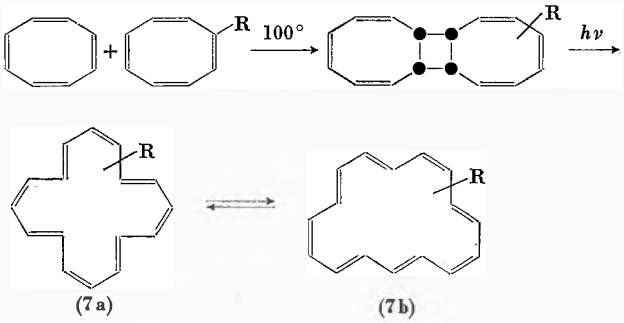
Photolysis of (**3**) and (**5**) at $-100°$ regenerates [12] annulene in good yield (60 to 75%). After irradiation at $-30°$ for a longer period of time (**3**) and/or (**5**) will eventually generate 1-phenylhexa-1.3.5-triene (**6**).

The generation of (**3**) and (**5**) from (**2**) and the inverse reactions cannot be understood by a simple application of the WOODWARD-HOFFMANN rule for electrocyclic reactions. But, if one assumes that (**2**) is in dynamic equilibrium with another configuration (**2a**) with a *cis,cis,cis,trans,cis,trans*-arrangement of double bonds, then all these reactions can readily be understood. The equilibrium between (**2**) and (**2a**) must lie strongly on the side of (**2**) since no NMR-signals which could be attributed to (**2a**) were observed. We conclude that among all the possible configurations for a [12] annulene the one with alternating *cis*/*trans* double bonds (**2**) is the most stable.

Actually, the mechanism for the thermal interconversion of different configurations of annulenes is not known yet.

[16] Annulenes

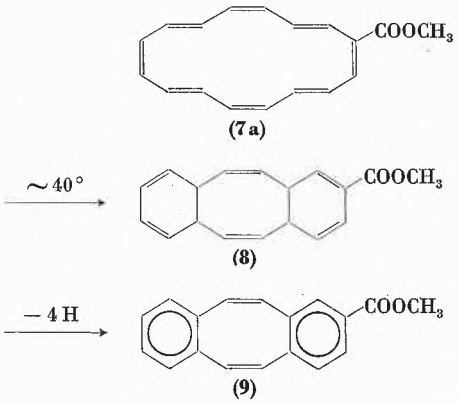
In order to study in more detail the proposed mechanism[4] for the exchange of proton NMR-signals of [16] annulene several monosubstituted [16]annulenes have been synthesized *via* the following reaction sequence:



(**7a**) (**7b**)

R	yield (%)	(**7a**) ⇌ (**7b**)
H	4	~ 80% fast ~ 20%
$COOCH_3$	0.2	~ 75% slow ~ 25%
C_6H_5	0.02	~ 60% slow ~ 40%
Cl; F	0.08; 0.3	~ 80% fast ~ 20%

Only carbomethoxy-[16]annulene has been subjected to an irreversible valence isomerization yielding a tricyclic thermoisomer (**8**). After dehydrogenation with chloranil a monosubstituted dibenzocyclooctatetraene (**9**) is produced with the ester group in the β-position of the benzoring system, i.e. the ester group occupies a *cis* double bond in the starting annulene (**7a**) when it undergoes the rearrangement.



The stereodynamic behavior of monosubstituted [16]annulenes has been studied by means of NMR-spectroscopy:

1) (**7a**) shows no exchange of inner and outer protons when R is phenyl or carbomethoxy[5].
2) (**7a**) shows exchange of inner and outer protons when R is chloro or fluoro.
3) Exchange of inner and outer protons is observable in the case of (**7b**)[5].
4) Whereas a rapid equilibrium between (**7a**) and (**7b**) is detectable for [16]annulene itself (R = H)[4b] and for fluoro- and chloro [16]annulene no such dynamic behavior is revealed by NMR in the case of phenyl- and carbomethoxy [16]annulene[6].

[1] J.F.M.Oth, H.Röttele and G.Schröder, *Tetrahedron Letters 1970*, 61.
[2] J.F.M.Oth, J.-M.Gilles and G.Schröder, *ibid. 1970*, 67.
[3] H.Röttele, W.Martin, J.F.M.Oth and G.Schröder, *Chem. Ber. 102* (1969) 3985.
[4] a) G.Schröder and J.F.M.Oth, *Tetrahedron Letters 1966*, 4083. b) J.F.M.Oth and J.-M.Gilles, *ibid. 1968*, 6259.
[5] G.Schröder, G.Kirsch and J.F.M.Oth, ibid. *1969*, 4575.
[6] This work has been done in close cooperation with Professor J.F.M.Oth, now ETH Zürich.

Summarized by the author

Chronik

Prof. Dr. Hermann Mohler 70jährig

Am 3. März feiert Professor Hermann Mohler in Zürich seinen 70. Geburtstag. Er begann seine berufliche Laufbahn als Lebensmittelinspektor im Baselland. 1930 wurde er Adjunkt und 1932 Vorsteher des städtischen Laboratoriums in Zürich. Einige Jahre später habilitierte er sich am physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel; 1947 wurde er zum ao. Professor befördert. 1946–1953 wirkte er im Rahmen eines Unesco-Programmes als Vorsteher der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bagdad. Von 1956 bis 1965 war Professor Mohler Leiter der Forschungsabteilung der Firma Knorr in Thayngen. Er ist durch zahlreiche Publikationen besonders auf dem Gebiet der Lebensmittelchemie bekannt geworden; sie haben ihm 1944 die Werder-Medaille eingetragen. Er ist auch Autor mehrerer Bücher. Mit seinen Büchern *Ist die Welthungersnot unvermeidlich?* (1967) und *Prometheus am Abgrund. Hoffnung auf die Jugend* (1969) wendet er sich weltanschaulichen, weltpolitischen und sozialen Fragen zu und setzt sich vehement für eine aktive Entwicklungshilfe ein.

Professor Mohler war von 1946 bis 1953 Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, der unter seiner Leitung eine beachtliche Weiterentwicklung durchmachte. Ein besonderes Verdienst kommt Professor Mohler für seine Bemühungen um die Monatsschrift des Verbandes zu. Im Jahre 1947 wandelte er die im 29. Jahrgang stehende *Schweizer Chemiker-Zeitung* in die *Chimia* um und schuf damit eine Zeitschrift, die im Laufe der Jahre internationale Anerkennung erringen konnte. Professor Mohler war bis 1953 auch selber Redaktor.

Die heutige Redaktion der *Chimia* entbietet dem Gründer der Zeitschrift, dem Kämpfer für eine bessere Welt zu seinem 70. Geburtstag die allerbesten Glückwünsche.

Universität Basel. Prof. Dr. Silvio Fallab, Ordinarius für anorganische Chemie, wurde zum Dekan der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät gewählt.

Universität Bern. Dr. Waldemar Eichenberger wurde ein Lektorat für Naturstoffchemie und Biochemie und Dr. Egon Rickli ein Lektorat für Chemie und Biochemie der Proteine erteilt.

Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne. Dr. Erwin sz. Kováts wurde zum außerordentlichen Professor für Chemie ernannt.

Schweizerischer Wissenschaftsrat. Der Bundesrat hat vom Rücktritt des bisherigen Mitgliedes des schweizerischen Wissenschaftsrates, Dr. Adolf Krebser, alt Direktor der Firma Geigy AG, Basel, unter Verdankung der geleisteten Dienste Kenntnis genommen. Als Nachfolger ist für die bis 31. Dezember 1972 laufende Amtsdauer Prof. Dr. Aurelio Cerletti, Direktor der Sandoz AG, Basel, gewählt worden.

† *Dr. Hans Schnyder.* In Biel ist Dr. ing. chem. Hans Schnyder, Mitinhaber und Präsident des Verwaltungsrates der Seifenfabrik Gebrüder Schnyder & Co. AG, gestorben. Während mehr als dreißig Jahren stand Dr. Schnyder im Dienste der Firma und war maßgeblich an der neueren Entwicklung des Unternehmens beteiligt.

† Dr. Rudolf Müller. In Basel ist Kantonschemiker Dr. RUDOLF MÜLLER gestorben. Dr. MÜLLER hat das kantonale Laboratorium Basel, dem in den sechziger Jahren auch die Radioaktivitätsmessungen bei Lebensmitteln, Gemüse und Trinkwasser, die Untersuchung der Stadtluft und der Abwässer sowie die Kontrolle der Spritzmittelrückstände übertragen wurden, durch die Anwendung neuer Untersuchungs- und Forschungsmethoden zu einer vorbildlichen modernen Insitution entwikkelt.

† Professor Max Born. In Göttingen ist der deutsche Physiker Prof. Dr. MAX BORN im Alter von 87 Jahren gestorben. Born erhielt 1954 zusammen mit WALTHER BOTHE den Nobelpreis «für seine grundlegenden Forschungen in der Quantenmechanik, besonders für seine statistische Interpretation der Wellenfunktion», wie es in der Laudatio hieß. Als Professor in Göttingen und Edinburgh war er Lehrer einer ganzen Schule von Physikern, darunter PAULI, HEISENBERG, JORDAN, FERMI und DIRAC. Mit MAX BORN hat die Atomwissenschaft einen ihrer bedeutendsten Theoretiker verloren. Seine Arbeit war vor allem grundlegend für die Erforschung der Gesetze, die für die Bewegung der Elektronen im Atom gelten.

Informationen

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 26. Februar: Prof. Dr. R. C. SCHULZ (Institut für Makromolekulare Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt), Neuere Reaktionen mit Polymeren (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft. 20. Februar: Prof. Dr. M. TAUBE (Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen), Wasserstoff als Grundlage des Lebens (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Organisch-Chemischen Instituts der Universität).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 24. Februar: Prof. Dr. H. SCHMID (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Aromatische sigmatropische Umlagerungen (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität).

Société chimique de Genève. 17, 19 et 20 février: Prof. J. D. DUNITZ (ETH Zürich), Dr. R. GERDIL (ETH Zürich), Dr. E. F. BERTAUT (Université de Grenoble, CNRS), Cours de perfectionnement sur la détermination des structures par diffraction des rayons X.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie. 25 février: D. SCHULTE-FROHLINDE (Karlsruhe), Sujet pas encore déterminé. – 11 mars: P. LE GOFF (Nancy), Propriétés électriques des lits fluidisés – Applications en électrochimie (17h. 30 à l'Ecole de chimie, Lausanne, Auditoire XII).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 19. Februar: Prof. Dr. K. HAUFFE (Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen), Neue Experimente über die Sensibilisierung von Zinkoxid (17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

Schweizerische Chemische Gesellschaft. Die diesjährige Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft findet am 28. Februar 1970 in der Aula der Universität Fribourg statt. An den geschäftlichen Teil um 9.15 Uhr schließt sich um 9.45 Uhr der wissenschaftliche Teil mit einem Symposium über metallorganische Komplexe an.

Schweizerischer Ingenieur- und Architekten-Verein (SIA). Die Weiterbildungskommission des SIA hat eine Liste von Veranstaltungen auf den Gebieten Grundlagenforschung, Technik, Management, die im laufenden Jahr in der Schweiz stattfinden werden, herausgegeben. Interessenten können sich an das Sekretariat der Weiterbildungskommission SIA, Baldernstraße 15, 8802 Kilchberg, wenden.

Fachtagungen an der Swisspack 70. In Verbindung mit der Swisspack 70, der ersten Internationalen Verpackungsmittelmesse in der Schweiz, die vom 3. bis 7. März in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel stattfindet, werden zwei Fachtagungen durchgeführt. «Verpackungsentwicklung in der Praxis» lautet das Thema der am 4. März stattfindenden Fachtagung des Schweizerischen Verpackungsinstituts (SVI). Dem «Verpackungsdruck» ist die zweite Fachtagung gewidmet, die am 5. März vom Verein zur Förderung wissenschaftlicher Untersuchungen im graphischen Gewerbe, UGRA, veranstaltet wird. Näheres ist zu erfahren vom Messesekretariat, 4000 Basel 21.

Achema 70. Das detaillierte Programm mit den Unterlagen für die definitive Anmeldung zur Achema 70, 16. Ausstellungs-Tagung für chemisches Apparatewesen und Europäisches Treffen für Chemische Technik, ist erschienen und kann bei der Dechema, Postfach 970146, D-6 Frankfurt am Main, angefordert werden. Die Achema wird vom 17. bis 24. Juni 1970 in Frankfurt am Main durchgeführt.

Veranstaltungen der Gesellschaft Deutscher Chemiker im Jahre 1970. 20. und 21. Februar in Heidelberg: Gründungsversammlung der Arbeitsgemeinschaft «Chemieunterricht». – 12. bis 15. April in Bad Nauheim: Symposium der Arbeitsgemeinschaft «Makromolekulare Chemie». – 29. April bis 2. Mai in München: Tagung über «Biochemische Analyse». – 4. bis 6. Mai in Karlsruhe: Diskussionstagung über «Allgemeine Radiochemie». – 4. bis 6. Mai in Bad Nenndorf: Symposium der Arbeitsgemeinschaft «Chemie des Wassers». – 11. bis 15. Mai in Lindau: 4. Internationales Farbensymposium. – Anfangs Juni in Kopenhagen: Dänisch-deutsches Treffen von Lebensmittelchemikern. – 22. Juni in Frankfurt am Main: Chemikertag und Festsitzung der GDCh anläßlich der Achema. – 23. Juni in Frankfurt: Tagung der Arbeitsgemeinschaft «privater beratender Chemiker». – 7. bis 10. September in München: IUPAC-Symposium über «Cyclo-Additions-Reaktionen». – 13. bis 16. September in Würzburg: Symposium der Arbeitsgemeinschaft «Lebensmittelchemie und forensische Chemie». – 14. bis 16. September in Graz: Symposium über «Radiochemische Methoden». – 29. September bis 3. Oktober in Bad Nauheim: 36. Symposium der Arbeitsgemeinschaft «Farben und Lacke». – Ende September bis anfangs Oktober in Aachen: Symposium der Arbeitsgemeinschaft «Festkörperchemie» über «Experimentelle Methoden zur Untersuchung der chemischen Bindung in Festkörpern». – 6. Oktober in Düsseldorf: Chemikertag. – 15. und 16. Oktober in Frankfurt am Main-Höchst: «Clorid-Elektrolyse». – 25. bis 31. Oktober in Schloß Elmau/Mittenwald: Euchem-Konferenz über «Primärprozesse organischer Verbindung in kondensierten Phasen». – 11. und 12. November in Frankfurt am Main: Tagung der Arbeitsgemeinschaft «Geschichte der Chemie». – 16. bis 19. November in Basel: Symposium über «Datenverarbeitung in der analytischen Chemie» und «Fortschritte in der Instrumentalanalyse». – Auskunft über die einzelnen Veranstaltungen erteilt die Gesellschaft Deutscher Chemiker, Postfach 119075, D-6000 Frankfurt am Main (Deutschland).

Europäische Tagung über medizinische Chemie. Die Société Chimique de Belgique und die Société Française de Chimie Thérapeutique veranstalten gemeinsam diese Tagung vom 14. bis 17. September 1970 in Brüssel. Näheres ist zu erfahren beim Secrétariat Général du Rencontres de chimie thérapeutique, Square Marie-Luise 49, B-1040 Bruxelles (Belgique).

IIe Réunion International de l'Industrie Chimique. Am 5. und 6. November 1969 veranstaltete die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie in Verbindung mit dem Centre Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique eine internationale Arbeitstagung in Zürich, an der Spitzenpersönlichkeiten aus Wissenschaft, Wirtschaft und Politik aktuelle Probleme der Welthandelspolitik, der Währungsordnung und der Entwicklungshilfe diskutierten. Die Referate und die Zusammenfassungen der Diskussionen liegen nun in englischer und französischer Version gedruckt vor. Auskunft erteilt die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie, Postfach, 8024 Zürich, Telephon 051 47 50 30.

Organometallics in Chemical Synthesis. Der Verlag Elsevier Sequoia S.A., Lausanne, kündigt für 1970 eine neue internationale Zeitschrift mit dem Titel *Organometallics in Chemical Synthesis* an. Es wird damit beabsichtigt, die oft noch wenig bekannten Entwicklungen auf dem Gebiet der Organometallchemie mit andern chemischen Arbeitsgebieten – sowohl organischen wie anorganischen – in Verbindung zu bringen. Viele Chemiker sind sich der Möglichkeiten, die Organometallverbindungen bei Synthesen bieten, noch nicht bewußt und könnten für ihre synthetische Tätikgiet viel profitieren von Methoden, bei welchen diese Substanzen als Hilfsmittel eine wichtige Rolle spielen. Hauptredaktor ist Dr. J. G. Noltes, Organisch-Chemisch Institut TNO, Utrecht (Niederlande), assistiert von Professor D. Seyferth, Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge (Mass.) 021 39 (USA). Jährlich sollen 3 bis 4 Hefte erscheinen. Anfragen betreffend Abonnementspreis und Probeexemplare sind erbeten an den Verlag Elsevier Sequoia S.A., P.O. Box 851, 1001 Lausanne 1.

Journal of Thermal Analysis. Bereits im September 1969 erschien das erste Heft dieser neuen internationalen Zeitschrift. Sie wird vom Verlag Heyden, London, und Akadémiai Kidaó, Budapest, gemeinsam herausgegeben. Es sind pro Jahr 4 Hefte mit einem Gesamtumfang von etwa 480 Seiten vorgesehen. Der Abonnementspreis beträgt DM 72,–.

Report on the Work of the International Union of Pure and Applied Chemistry 1957–1967. Im Verlag Butterworth, London, ist eine von Professor W. Klemm (Präsident der IUPAC 1965 bis 1967) verfaßte Broschüre über die Tätigkeit der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie in den Jahren 1957 bis 1967 erschienen. Wer sich über die Ziele und Arbeiten dieser internationalen Organisation informieren möchte, kann die Broschüre kostenlos anfordern beim Sekretariat der IUPAC, Bank Court Chambers, 2–3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford, OX4 3YF (England).

Ein medizinisches Forschungszentrum in Genf. Auf 4,5 Millionen Franken sind die Kosten für den Bau eines medizinischen Forschungszentrums veranschlagt, das in der Nähe des Genfer Kantonsspitals entstehen soll. Die Bauarbeiten, die anderthalb Jahre dauern werden, sollen im Frühjahr beginnen. Finanziert wird das Unternehmen zu 60 Prozent durch eine öffentliche Stiftung und zu 40 Prozent durch den Kanton. Die Stiftung, deren Grundlage eine Spende von einer Million Franken bildete, ist von der Universität, dem Kanton Genf und einer Vereinigung ins Leben gerufen worden, der Bankunternehmen, Kaufhäuser, Versicherungsgesellschaften usw. angehören. Im geplanten Forschungszentrum sollen insbesondere Ernährungs- und Stoffwechselkrankheiten untersucht werden. Außerdem ist vorgesehen, die Ausbildung auf dem Gebiet der klinischen Wissenschaft zu fördern.

Zusammenarbeit zwischen der Georg Fischer Aktiengesellschaft und der Aktiengesellschaft Oederlin & Cie. Die Georg Fischer AG, Schaffhausen, und die Aktiengesellschaft Oederlin & Cie, Baden, werden ihre Geschäftstätigkeit auf dem Gebiet der Kupferlötfittings zusammenlegen. Zu diesem Zweck wird in Obersiggenthal bei Baden eine gemeinsame Fabrikationsgesellschaft, die Lötfittings AG, gegründet, welche neben den Kupferlötfittings auch die +GF+-Stahlhartlötfittings herstellen wird.

Zusammenschluß von Kunststoff-Produzenten. Die Chemischen Werke Hüls AG, Marl, und die Veba-Chemie AG, Gelsenkirchen-Buer, haben mit Wirkung vom 1. Januar 1970 beschlossen, ihre Interessen auf dem Polyolefinsektor zusammenzufassen. Zu diesem Zweck wird eine neue Gesellschaft, die Vestolen GmbH, mit dem Hauptsitz in Gelsenkirchen-Buer und einer Zweigniederlassung in Marl gegründet werden.

Sur la détermination des limites de sensibilité en chimie analytique

(Communiqué par L. Balsenc et W. Hærdi, Institut de Chimie analytique de l'Université, Ecole de Chimie, 1211 Genève)

Nous aimerions signaler ici un travail qui nous a paru particulièrement intéressant et qui ne semble pas avoir eu tout le retentissement qu'il mérite.

Il s'agit de l'article d'un chercheur du Bureau National des Standards de Washington (USA)[1] qui se propose de normaliser la définition de la limite de sensibilité dans le but de rendre les résultats obtenus par différentes méthodes analytiques (photométrie, électroanalyse, radiochimie) plus facilement comparables.

La méthode proposée ne consiste pas à estimer la grandeur d'un paramètre (quantité minimum détectable par exemple) mais à situer ce paramètre par rapport à une valeur de référence. Cette dernière est une fonction mathématique des observations incluant la variance, ce qui permet de tenir compte des erreurs dues à l'appareillage et aux interférences.

L'exposé est basé sur les tests d'hypothèse et sur les tests de différence de deux moyennes.

L'auteur définit trois niveaux pour la valeur vraie du signal (μ_s) produit par le corps à analyser:

1) la limite de décision au niveau critique L, qui représente un seuil au-delà duquel on peut admettre que le signal existe («détecté»).
2) la limite de détection L_D sur laquelle on base l'analyse qualitative; elle peut être établie en spécifiant le niveau critique L_c, la déviation standard $_D$ (déterminée expérimentalement) et β, le risque maximum acceptable couru en prenant la décision «détecté»,
3) la limite de détermination L_Q, pour l'analyse quantitative, choisie de telle manière que lorsque la valeur vraie du signal, μ_s, est égale à L_Q, la déviation standard ne dépasse pas 10%.

La variance est déterminée une fois pour toutes sur le bruit de fond (ou sur le blanc), celle-ci, sauf pour des mesures radioactives, ne variant pas avec la hauteur du signal. Si le nombre d'observations est petit, on applique la distribution en t de Student-Fischer.

Les déterminations radioactives occupent une place à part: la variance du bruit de fond étant égale à la somme de la variance mesurée sur le bruit de fond proprement dit (mouvement propre de l'appareillage, etc.) qui suit une distribution normale et de la variance calculée sur les interférences dues aux autres corps radioactifs présents, celle-ci suivant une distribution de Poisson pour un petit nombre de coups.

En conclusion, cette méthode, que nous appliquons, pour notre part, depuis quelque temps déjà, nous a semblé particulièrement remarquable puisqu'elle permet de rendre immédiatement comparable les résultats obtenus par des méthodes fondamentalement différentes, ceci sans manipulations supplémentaires ni calculs ardus.

[1] L. A. Currie, *Anal. Chem. 40* (1968) 3, 586–93.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Der Vorstand hat beschlossen, die Zweckbestimmung des 1960 gegründeten *Wilhelm-Buser-Fonds* abzuändern. Die wesentlichen Bestimmungen der neuen Fassung des Reglementes lauten:

1. Das Kapital des Buser-Fonds soll nicht weniger als 100 000 Franken betragen.
2. Aus diesem Kapital und dessen Zinsen kann jährlich ein Preis in der Höhe von 4000 Franken für hervorragende Arbeiten auf einem Gebiet der Chemie erteilt werden, das zuvor vom Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes bestimmt wird. Der Preis heißt:

   Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

   und kann ausnahmsweise geteilt an zwei Bewerber verliehen werden, wenn deren Arbeiten von der begutachtenden Kommission als gleichwertig angesehen werden. Es werden persönliche Bewerbungen wie auch Vorschläge von Drittpersonen berücksichtigt. Die Kandidaten sollen am Tage der Einreichung der Bewerbung das 40. Altersjahr noch nicht vollendet haben. Die Arbeit muß in der Schweiz ausgeführt worden sein oder von einem Schweizer Bürger im Ausland stammen. Hochschulprofessoren und Privatdozenten kommen als Bewerber nicht in Frage.

   Die Kommission, welche über die Zuteilung des Preises entscheidet, wird vom Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes eingesetzt. Es gehören ihr zwei Mitglieder des Vorstandes des Verbandes sowie drei schweizerische Fachexperten an.
3. Restliche Beträge im Rahmen der unter 1. und 2. aufgeführten Gegebenheiten können zur Deckung von Reise- und Aufenthaltskosten beim Besuch von Tagungen zugesprochen werden. Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes befindet über die Zusprechung solcher Beiträge.

Der Preis soll erstmals anläßlich der Feier zum fünfzigjährigen Bestehen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 28./29. August 1970 in Bern für eine Arbeit aus dem Gebiet der

Analytischen Chemie

verliehen werden.

Vorsitzender der begutachtenden Kommission ist Prof. Dr. W. SIMON, Laboratorium für organische Chemie der ETH, Universitätstraße 6/8, 8006 Zürich. Ihm sind bis spätestens *1. Juli 1970* die Arbeiten einzureichen. Professor SIMON erteilt auch gewünschte Auskünfte.

Neue Mitglieder

Beat Brüttel, dipl. Ing.-Chem. ETH, Seehof, 6203 Sempach-Station

Kurt Hochstraßer, lic. phil. nat., Oberer Aareggweg 72, 3004 Bern

Rudolf Hug, cand. chem., Obertor 1, 8400 Winterthur

Max Kaufmann, dipl. Ing.-Chem. ETH, Bederstraße 78, 8002 Zürich

Max Rudolf Knecht, dipl. Ing.-Chem. ETH, Mattenstraße 20, 5430 Wettingen

Kurt May, dipl. Chem. ETH, Fröbelstraße 30, 8032 Zürich

Eugen Schalch, dipl. Ing.-Chem. ETH, Im Klösterli 12, 8044 Zürich

Hansjörg Stoller, dipl. Ing.-Chem. ETH, Im Langacher 17, 8606 Greifensee

Marcus Textor, cand. chem., Im Ganzenbühl 11, 8405 Winterthur

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Schweizerische Gesamtausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im November 1969, kumulativ für Januar bis November 1969, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	November 1969	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Nov. 1969	November 1968	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Nov. 1968
Maschinen und Apparate	404 323	21,8	4 035 881	363 217	21,4	3 420 266
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	112 916	6,1	1 150 105	92 680	5,5	990 387
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	75 752	4,1	740 183	68 217	4,0	642 831
Diverse Fahrzeuge	11 568	0,6	123 275	13 052	0,8	109 918
Diverse Metalle	113 077	6,1	1 089 889	92 014	5,4	939 800
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	61 789	3,3	639 761	81 555	4,8	686 226
Uhren	269 595	14,6	2 232 977	267 099	15,7	2 093 068
Chemische Erzeugnisse	**350 066**	**18,9**	**3 903 744**	**330 694**	**19,4**	**3 273 952**
Textilien (ohne Position 5910.01)	167 746	9,1	1 625 801	160 665	9,4	1 400 288
Übrige Warengruppen	268 063	15,4	2 532 039	232 024	13,6	2 222 314
Total	1 852 895	100,0	18 073 655	1 701 217	100,0	15 779 050
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+8,9		+14,5	+17,7		+15,1

Schweizerische Gesamteinfuhr

Warengruppen	November 1969	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Nov. 1969	November 1968	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Nov. 1968
Maschinen und Apparate	199 293	9,7	2 030 425	169 740	10,2	1 774 154
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	127 835	6,2	1 144 428	93 052	5,6	914 191
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	45 776	2,2	474 812	39 837	2,4	369 053
Diverse Fahrzeuge	197 649	9,6	1 937 169	122 095	7,4	1 820 765
Diverse Metalle	282 390	13,7	2 451 828	187 511	11,3	1 851 308
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	81 438	4,0	714 440	77 735	4,7	687 763
Uhren	13 325	0,7	125 272	10 236	0,6	98 032
Chemische Erzeugnisse	**221 999**	**10,8**	**2 342 222**	**176 854**	**10,6**	**1 971 966**
Textilien (ohne Position 5910.01)	179 692	8,7	1 943 832	154 444	9,3	1 618 559
Übrige Warengruppen	707 324	34,4	7 413 486	629 433	37,9	6 590 330
Total	2 056 721	100,0	20 577 914	1 660 937	100,0	17 696 121
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 23,8		+ 16,3	+ 10,6		+ 8,9

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat November 1969, verglichen mit November des Vorjahres, folgende Ausfuhren / Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapitel	Export Nov. 1969	Export Total Jan. bis Nov. 1969	Export Nov. 1968	Export Total Jan. bis Nov. 1968	Import Nov. 1969	Import Total Jan. bis Nov. 1969	Import Nov. 1968	Import Total Jan. bis Nov. 1968
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	5486	69352	5311	53145	19388	214994	18095	198335
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	113170	1326461	119828	1095686	75415	759073	55316	615851
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	73451	783917	63917	702679	15339	153277	11975	138381
Chemische Düngemittel	*31 a*	18	1320	265	2549	2615	49202	2388	47723
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	73527	793537	74490	713381	17481	168230	12990	144557
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	15438	175717	15642	149299	8121	87085	6451	77251
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	9696	97657	7957	77611	6341	66228	5796	56648
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	789	8797	637	7564	2254	24838	2097	20541
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36 b*	394	4990	667	3943	529	18632	572	5437
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	*37 c*	121	699	62	605	836	8562	646	8345
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	29683	363610	18643	231966	13303	141163	9896	114698
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39 d*	23233	225211	18299	187802	42448	449378	33944	357515
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div. *e*	5060	52476	4976	47722	17929	201560	16688	186684
Total		350066	3903744	330694	3273952	221999	2342222	176854	1971966
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+ 5,9	+ 19,2	+ 20,8	+ 15,9	+ 25,5	+ 18,8	+ 6,3	+ 9,3

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* 1502.10, 1503.10, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. – *17* 1702.18. – *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, 2707.32, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Kenya. Die vor kurzem veröffentlichten Ausführungsbestimmungen zu der «Pharmacy and Poisons Act» sehen strengste Kontrolle für die Einfuhr und den Besitz von Drogen für verschiedene Behandlungssparten vor. Es wird festgelegt, daß lediglich autorisierte Personen oder Institutionen Medikamente einführen, besitzen sowie vertreiben können.

Spanien. Die spanischen Behörden haben am 11. Dezember 1969 ein 20prozentiges Vorausdepot für Importe in Kraft gesetzt. Das Depot ist von den Importeuren jeweils für die Dauer von 6 Monaten und bei Beantragung der Einfuhrgenehmigung bei der Zentralbank zu hinterlegen.

Ghana. Vor kurzem wurde das ghanesische Einfuhrlizenzverfahren für die ersten 6 Monate 1970 veröffentlicht. Abgesehen von einigen Abweichungen handelt es sich hierbei weitgehend um eine Verlängerung der bisher gültigen Einfuhrbestimmungen.

Peru. Zwölf Gläubigerländer – Österreich, Belgien, Großbritannien, Dänemark, Finnland, Frankreich, Bundesrepublik Deutschland, Niederlande, Italien, Japan, Spanien und die Schweiz – haben am 20. November 1969 in Brüssel eine Übereinkunft über den Aufschub der Rückzahlungen peruanischer Auslandschulden beschlossen. Auf der Basis der gemeinsamen Übereinkunft wollen diese Länder jetzt bilaterale Verhandlungen mit Peru führen.

Lybien. Für die Einfuhr von wichtigen Waren, wie z. B. Nährmittel für Kleinkinder, Pharmazeutika, wissenschaftliches und medizinisches Material. Kunstdünger bestimmter Art, Insektenvertilgungsmittel, dürfen die lybischen Geschäftsbanken ohne vorherige Genehmigung der Bank von Lybien Akkreditive eröffnen.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. Von L. M. Jackman und S. Sternhell. 2nd Edition. International Series of Monographs in Organic Chemistry, Vol. 5. XVI + 456 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1969. Gebunden 80 s. – Das vorliegende Werk wendet sich an jene Chemiker, für die die Protonenresonanzspektroskopie in erster Linie ein Hilfsmittel bei der Strukturaufklärung organischer Verbindungen ist. Dementsprechend unterscheidet es sich von ähnlich umfangreichen, früher erschienenen Bücher über Protonenresonanzspektroskopie darin, daß die Theorie keinen größeren Anteil an Platz beansprucht, als ihrer Bedeutung für die strukturanalytische Praxis entspricht. Die Autoren, selbst Chemiker, sind eng mit den bei der Interpretation der Spektren auftretenden Problemen vertraut. Die Ursachen für die am häufigsten auftretenden Fehler sind nach den Autoren die Rationalisierung komplexer Spektren nach den Regeln für Spektren erster Ordnung, die Anwendung der Karplus-Gleichung in den Fällen, in denen die Voraussetzungen dafür nicht erfüllt sind, übertriebene Genauigkeit bei der Ermittlung spektraler Parameter und die falsche Interpretation unsignifikant kleiner Änderungen in diesen Parametern sowie Begriffsverwirrungen im Zusammenhang mit der magnetischen Äquivalenz, vor allem in Systemen, in denen sich zeitabhängige Phänomene abspielen. – Der erste Teil des vorliegenden Buches gibt eine Einführung in die Theorie und Praxis der Kernresonanzspektroskopie. Im zweiten Teil werden die wichtigsten Effekte auf die spektralen Parameter (Substitutenteneffekte, Lösungsmitteleffekte usw.), die Spin-Spin-Wechselwirkungen sowie die Doppelresonanz beschrieben. Der anschließende umfangreichere Teil des Buches befaßt sich mit der Interpretation der chemischen Verschiebung (Kapitel 3), der Spin-Spin-Kopplung (Kapitel 4) und der durch zeitabhängige Phänomene hervorgerufenen Effekte (Kapitel 5). In diesen Kapiteln sind zahlreiche sehr nützliche Daten und Hinweise für die Praxis der Protonenresonanzspektroskopie zusammengefaßt. Für die Zusammenstellung des außerordentlich großen Zahlenmaterials dürften sämtliche vor Abschluß des Manuskriptes (Anfang 1966) erschienenen wesentlichen Arbeiten auf dem Gebiet der Kernresonanzspektroskopie berücksichtigt worden sein. Die über 2500 Literaturstellen ermöglichen dabei den Zugang zu den Originalarbeiten. – Das vorliegende in jeder Hinsicht ausgezeichnete Buch dürfte dementsprechend all jenen organischen Chemikern unbedingt empfohlen werden, die die Protonenresonanzspektroskopie in der Strukturaufklärung routinemäßig einsetzen. Für diesen Anwendungsbereich ist es sämtlichen früher erschienenen Bücher überlegen. *E. Pretsch*

Halides of the First Row Transition Metals. Von R. Colton und J. H. Canterford. Halides of the Transition Elements. XX + 579 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 180 s. – Mit dem vorliegenden Band ist das dreiteilige Werk *Halogenverbindungen der Übergangselemente* komplett geworden. Die Chemie der 3*d*-Elemente von Titan bis Kupfer darf wohl als ein sehr populäres Forschungsgebiet bezeichnet werden, und es rechtfertigt sich daher eine eingehendere Behandlung dieser Elemente im Rahmen des Gesamtwerkes. Nach einer allgemeinen Übersicht werden die acht Elemente kapitelweise einzeln besprochen, wobei, soweit bekannt, die Beschreibung der Festkörperstrukturen im Vordergrund steht. Daneben finden sich auch spektroskopische Daten, Angaben über die Herstellung der besprochenen Verbindungen und hie und da Hinweise auf ihre chemische Reaktivität. Auf eine Beschreibung von in Lösung vorliegenden Verbindungen und Ionen dieser Elemente und ihrer Reaktionen wird bewußt verzichtet. Die Ausstattung entspricht durchaus den vorausgegangenen und bereits besprochenen Bänden. Viele übersichtliche Strichskizzen ergänzen das Datenmaterial zu den Gitterstrukturen. Die Literatur findet zum Teil bis Januar 1969 Berücksichtigung. *S. Fallab*

Der Chemiker HTL. Berufsbild. Herausgegeben von der Vereinigung diplomierter Chemiker HTL in Verbindung mit dem Schweizerischen Verband für Berufsberatung. 2. Auflage. Zürich und Basel 1969. Broschiert. – Es ist sehr verdienstvoll, daß die Vereinigung diplomierter Chemiker HTL ein Berufsbild für die angehenden Chemiker einer höheren technischen Lehranstalt, d. h. einer Ingenieurschule, herausgegeben hat. Die vor der Berufswahl stehenden jungen Menschen und auch die Eltern, Berufsberater und Lehrmeister werden darin in knapper, aber überaus klarer und übersichtlicher Form über Ausbildungsweg und Einsatzmöglichkeiten in der Praxis des Chemikers HTL orientiert. Gegenüber der ersten Auflage von 1960 ist der Aufbau des Heftes unverändert geblieben. Der Inhalt dagegen wurde besonders im vierten Teil (Berufsrichtungen und deren spezielle Anforderungen) dem neusten Stand der technischen Entwicklung angepaßt. Leider wurde nach der Drucklegung dieses Heftes an der HTL Winterthur der Herbstanfang eingeführt und der Lehrplan an der Abteilung Chemie weitgehend geändert. Somit stimmt die Lehrplantafel auf Seite 13 nicht mehr, und es wäre wünschbar, den inskünftig zur Verteilung gelangenden Berufsbildern des Chemikers HTL ein Berichtigungsblatt beizulegen. Im übrigen aber erfüllt dieses Heft seine Aufgabe in schönster Weise, den Fachmann und den Laien über das Berufsbild des Chemikers HTL zu informieren. *A. Geiger*

Electrochemical Processes in Fuel Cells. By M. W. Breiter. Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band IX. XI + 274 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 48,–. – Das populärste Gebiet der elektrochemischen Forschung war im vergangenen Jahrzehnt zweifellos die Brennstoffzelle. Zur wachsenden Zahl von Texten über dieses Gebiet, welches zwar trotz großer Aufwendungen bis heute immer noch nicht zu großtechnischen Anwendungen geführt hat, gesellt sich nun das vorliegende, willkommene Werk eines bekannten theoretischen Elektrochemikers. In knapper, gutgeformter Darstellung werden die wesentlichen Aspekte der elektrochemischen Prozesse in Brennstoffelektroden behandelt: Diffusion, Migration, Konvektion, Kinetik, Thermodynamik, Adsorption, Korrosions- und Porositätseffekte. Das Buch enthält eine ansehnliche Literaturzusammenstellung (bis Ende 1967), welche insbesondere auch die wichtigen russischen Arbeiten enthält. Patentliteratur und Beschreibung von Entwicklungen, welche sich im wesentlichen auf die Technologie beziehen, fehlen, was vom Praktiker als Mangel empfunden werden könnte. Eine detaillierte Darstellung der Elektrodenkinetik und der Adsorptionsvorgänge in Wasserstoff- und Sauerstoffelektroden bilden das Kernstück des Werkes. Auch die elektrochemische Oxidation organischer Brennstoffe wird eingehend beschrieben. Es sind dies die Spezialgebiete des Autors. Neueste Konzepte der theoretischen Elektrochemie, wie «Tunneling», «solvatisierte Elektronen», «Ellipsometrie», «Faradaysche Rektifikation», fehlen im Sachverzeichnis. Für den Spezialisten dürfte der Abschnitt über poröse Elektroden zu knapp ausgefallen sein. Dieses wichtige Gebiet, in dessen mathematischer Behandlung in den letzten Jahren besondere Fortschritte erzielt wurden, ist auf die letzten 30 Seiten des Buches zusammengedrängt. – Die Präzision der Darstellung ist im allgemeinen gut, wird jedoch durch einzelne Unklarheiten gestört. In der Symbolliste (Seite IX) werden z. B. ΔH als «freie Enthalpieänderung» und ΔG als «freie Energieänderung» definiert, während aus den thermodynamischen Gleichungen auf Seite 9 hervorgeht, daß es sich um die «Enthalpie» (den Wärmeinhalt) bzw. die Gibbssche «freie Enthalpie» ($G = H - TS$) handelt. Daß die Exponenten «m» der Aktivitäten auf Seiten 19ff. Ladungen, und nicht Reaktionsordnungen, bedeuten, muß der geneigte Leser eher mühsam erraten. Auf Seite 21 werden zwei Paragraphen mit c) und d) bezeichnet, statt mit i) und ii), oder a) und b), was den Leser veranlaßt, nach gar nicht vorhandenen früheren Paragraphen zu suchen.

Die Verwendung der Langmuir-Isotherme zur Beschreibung der H-Adsorption auf Pt widerspricht sowohl der Theorie als auch dem experimentellen Befund, weshalb das kurze Kapitel auf Seite 55 mit Vorteil weggelassen werden könnte. Im Abschnitt über die Korrosion von Elektroden (Seite 215) wird Silber in KOH als korrosionsfest bezeichnet. Aus der technologischen Literatur ist jedoch bekannt, daß eine Auflösung von Silber experimentell festgestellt werden kann, da lokale Mikrobezirke das Potential der Ag/Ag_2O-Elektrode erreichen. – Trotz dieser Mängel wird dieses Buch Studenten, Ingenieuren und Wissenschaftern, welche die Fortschritte der letzten Jahre auf diesem speziellen Gebiet der Elektrochemie verfolgen möchten, eine gute Hilfe sein. Dank seinem handlichen Umfang, der ausgezeichneten Gliederung und Ausstattung einschließlich vieler Figuren ist es leicht zu bewältigen und kann besonders als Einführung empfohlen werden.

P. Ruetschi

Preparative Inorganic Reactions, Vol. 5. Herausgegeben von W. L. Jolly. V + 248 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1968. Gebunden 136 s. – Im vorliegenden Band dieser bekannten Reihe (Besprechungen siehe: *Chimia 19* [1965] 139 [Band 1]; *ibid. 20* [1966] 135 [Band 2]; *ibid. 21* [1967] 603 [Band 3]; *ibid. 23* [1969] 283 [Band 4]) wirkt der erste von 4 Artikeln in seiner thematischen Breite besonders bestechend: J. L. Burmeister und F. Basolo unternehmen es, anhand zahlreicher Beispiele aus der gesamten Koordinationschemie die «Anwendung von Reaktionsmechanismen auf die Synthese von Koordinationsverbindungen» zu diskutieren. Ein Abschnitt behandelt Redoxmechanismen, ein weiterer Substitutionsmechanismen an oktaedrischen und planar-quadratischen Komplexen, den *trans*-Effekt, Substitutionen an Carbonyl- und Nitrosylkomplexen sowie an koordinierten monodentaten Liganden. Zwei kurze Kapitel befassen sich mit Stabilisierung von Komplexverbindungen durch große Gegenionen und der Bildung und Trennung von Koordinationsderivaten chiraler Amine. Die Autoren verstehen es, den hohen präparativen Nutzen reaktionsmechanistischer Erkenntnisse aufzuzeigen. Die in diesem Artikel bewußt eingenommene, fundamental wichtige Perspektive machen die Lektüre dieses Artikels (43 Seiten) für jeden koordinationschemisch Interessierten sehr attraktiv. – Der ausführliche Artikel von R. W. Parry und M. K. Walter über «Borhydride» beschränkt sich im wesentlichen auf ungeladene, reine B—H-Verbindungen. Nach einer eingehenden Besprechung von Diboran-Synthesen wird die Darstellung höherer Borhydride in gesonderten Abschnitten behandelt. Ein letzter Abschnitt ist den Mechanismen von Borhydrid-Umwandlungen gewidmet. – E. Fluck behandelt «Verbindungen mit P—P-Bindungen», wobei am Ende der präparativen Diskussion, die dem Aufbau nach etwa dem Handbuch von Houben-Weyl ähnelt, noch ein Abschnitt über ^{31}P-NMR angefügt ist. – Der von C. Y. Shen und D. R. Dyroff verfaßte Artikel über «kondensierte Phosphorsäuren und kondensierte Phosphate» behandelt Festkörper, die nur Metall, H, P und O enthalten und reproduzierbar in rationaler Zusammensetzung gewonnen werden können. Nach einer Übersicht über Darstellung und Reinigung solcher Verbindungen folgt eine weitgehend tabellarische Übersicht über die bis etwa 1967 bekannten Verbindungen. Der Artikel schließt sich thematisch an die in Band 2 dieser Reihe erschienene Übersicht über Metall-Orthophosphate an.

W. Marty

The Periodic System of Chemical Elements. A History of the First Hundred Years. Von J. W. van Spronsen. XVI + 368 Seiten. Verlag Elsevier, Amsterdam/London/New York 1969. Gebunden Dfl. 50.–. – Zum hundertjährigen Bestehen des Periodensystems sind zahlreiche Aufsätze erschienen, von denen nur wenige den historisch Interessierten anzusprechen vermochten. Daß nun zu diesem Thema eine ausführliche Monographie vorliegt, ist erfreulich. In jeder Hinsicht erfreulich ist auch die Monographie selbst. Ausgehend von den ersten Klassifikationsversuchen bis zu den Entdeckern des Periodensystems werden auch die Randfiguren der Geschichte erfaßt. Ausführlich wird die eigentliche Entwicklungsphase behandelt: zahlreiche zwei- und dreidimensionale Modelle werden vorgestellt und erörtert. Neben Bekanntem findet sich etwa auch der Vergleich des Stammbaums der Elemente mit dem Stammbaum der Lebewesen (1944) und ein Kapitel über «Periodensystem und Musik». Der 2. Teil des Buchs befaßt sich mit «Spezifischen Aspekten»: die Voraussage von Elementen, Probleme bei der Einordnung der Edelgase und der Seltenen Erden sowie Prioritätsfragen sind einige dieser Aspekte. Die Liebe zum Detail wird durch die saubere Stoffanordnung etwas gezügelt. Spezielle Erwähnung verdienen die ausführlichen Literaturangaben zu den einzelnen Kapiteln. – Je nach persönlicher Neigung läßt sich das Buch als wissenschaftliche Abhandlung oder als Kopfkissenlektüre lesen. Ein Genuß ist es in beiden Fällen.

R. Grauer

Chimie Organique. Par H. Normant et J.-F. Normant. 2e édition. 481 pages. Masson, Paris 1968. Cartonné toile demi-souple 58 F. – Ce livre contient le cours de chimie organique professé au niveau du deuxième cycle (maîtrise ès-sciences). Il présente une grande collection de schémas réactionels avec un minimum de texte descriptif partant du point de vue, que l'étudiant soit familiarisé avec un grand nombre de faits experimentaux. L'ensemble est classé en six parties – hydrocarbures, fonctions mono-, bi-, tri-, quadrivalentes et hétérocycles – adoptant ainsi l'organisation classique selon le degré d'oxydation. La présentation ne correspond donc pas à la tendance moderne des traités, qui consiste à mettre en evidence plutôt le caractère réactionel des composés organiques. La valeur de ce livre se limite au système d'éducation pour lequel il est conçu.

H. Wyler

Electrochimie. Par G. Milazzo. Edition Dunod, Paris 1969. Tome I: *Bases théoriques. Applications analytiques. Electrochimie des colloïdes.* XVI + 426 pages. Relié 68 F. – Tome II: *Applications industrielles.* XIV + 282 pages. Relié 54 F. – Le traité d'électrochimie de Milazzo, déjà bien connu par ses éditions italiennes, anglaises et allemandes, vien de paraître en deux volumes chez Dunod. – L'électrochimie a peut-être ceci de particulier que les lacunes entre la théorie et les applications sont très importantes et que les liens entre les études fondamentales et les résultats expérimentaux sont encore trop souvent ténus. Et c'est le grand mérite de cet ouvrage de chercher continuellement, dans ses éditions successives, à combler le fossé qui sépare les deux aspects de ce problème. – C'est ainsi que dans le premier volume consacré plus spécialement aux bases théoriques, il a été fait un choix judicieux des questions les mieux élaborées actuellement et donc les plus utiles pour les études expérimentales et industrielles. Cette édition française n'est d'ailleurs pas qu'une simple traduction, mais comprend d'importantes mises à jour, parmi lesquelles on peut signaler les excellents exposés sur les phénomènes de transport et les surtensions dus au Professeur Ibl. Ce volume comporte encore en plus de la partie fondamentale un chapitre sur les applications analytiques et un autre sur l'électrochimie des colloïdes dont on sait l'intérêt qu'elle présente notamment en biochimie. En outre, en appendice, on trouve rassemblées et bien ordonnées de nombreuses caractéristiques électrochimiques particulièrement utiles pour les applications. – Le deuxième volume traite des principales applications industrielles; on y trouve les grands procédés électrolytiques métallurgiques et non métallurgiques, l'électrolyse des sels fondus, les piles et accumulateurs, et quelques autres sujets intéressants, notamment le raffinage électrolytique, la galvanotechnique et la corrosion. Nous relevons cependant quelques erreurs dans ce volume. Par exemple dans la partie sur la préparation électrolytique de l'aluminium il est question d'un sel double $NaF—NaAlF_6$, et plus loin on lit que l'alumine a une densité quatre fois plus grande que celle de l'aluminium. D'autre part s'il est évidemment impossible – et d'ailleurs pas souhaitable – de mentionner les innombrables travaux effectués dans le but de mieux connaître les processus électrochimiques de l'électrolyse des solutions cryolithiques d'alumine, il n'en reste pas moins que les points de vue exposés ne nous paraissent pas toujours refléter d'une façon satisfaisante l'état actuel de nos connaissances sur ce sujet. – Ces quelques remarques sont uniquement faites dans l'espoir que dans les prochaines éditions, seront apportées les modifications nécessaires à un ouvrage de cette qualité. Nous ne le recommandons pas moins très vivement aux étudiants, aux électrochimistes et aux analystes ainsi qu'à tous ceux qui, à titres divers, s'intéressent aux problèmes électrochimiques.

R. Monnier

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Lehrprogramm Chemie, Band 1. Von J. Nentwig, M. Kreuder und K. Morgenstern. XIII × 673 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1969. Broschiert DM 22,–. *Lehrerhandbuch zu Band 1:* VI + 72 Seiten. Broschiert DM 8,–. Bei Sammelbestellungen von Band 1 von mindestens 10 Exemplaren wird auf Wunsch das Lehrerhandbuch kostenlos mitgeliefert.

Der Chemiker HTL. Berufsbild. Herausgegeben von der Vereinigung diplomierter Chemiker HTL in Verbindung mit dem Schweizerischen Verband für Berufsberatung. 2. Auflage. Basel und Zürich 1969. Broschiert.

Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer). 2nd Edition, Vol. 19: *Stilbene Derivatives to Terpenes.* Herausgegeben von A. Standen. XIV + 839 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 470 s (Subskriptionspreis 350 s).

Chemistry of Acetylenes. Herausgegeben von H. G. Viehe. XVI + 1298 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden $ 59.50.

Contribution à l'étude du transport de matière en solution concentrée à l'aide d'un disque tournant. Applications électrochimiques. Par M. DAGUENET. Publications scientifiques et techniques du Ministère de l'Air. 50 pages. Edité par le Centre de Documentation de l'Armement, Paris 1969. Broché.

Topics in Stereochemistry, Vol. 4. Von E. L. ELIEL und N. L. ALLINGER. X + 267 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 175 s.

Cyclopentanoid Terpene Derivatives. Herausgegeben von W. I. TAYLOR und A. R. BATTERSBY. Organic Substances of Natural Origin, Vol. 2. X + 432 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden $ 26.50.

Characterization and Analysis of Polymers by Gas Chromatography. Von M. P. STEVENS. Techniques and Methods of Polymer Evaluation, Vol. 3. XII + 189 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden $ 12.75.

Sechs- und achtgliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie. Von S. PANTEL und M. BECKE-GOEHRING. Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band X. IX + 301 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 54,–.

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Herausgegeben von L. ZECHMEISTER. Band XXVII. VIII + 412 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1969. Gebunden DM 120,– (Subskriptionspreis DM 108,–).

Ultra Micro Weight Determination in Controlled Environments. Herausgegeben von S. P. WOLSKY und E. J. ZDANUK. X + 511 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 187 s.

Methods in Free-Radical Chemistry, Vol. 1. Herausgegeben von E. S. HUYSER. XII + 208 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden $ 11.75.

Advances in Structure Research by Diffraction Methods, Vol. 3. Herausgegeben von R. BRILL und R. MASON. 251 Seiten. Pergamon Press, Oxford, und Verlag Viehweg, Braunschweig 1970. Gebunden DM 48,–.

Thermodynamique et équilibres chimiques. Von J. FICINI, N. LUMBROSO-BADER und J. C. DEPEZAY. 180 Seiten. Verlag Hermann, Paris 1969. Broschiert 30 F.

Stochastic Processes in Chemical Physics. Von K. E. SCHULER. Advances in Chemical Physics, Vol. XV. XIV + 391 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 185 s.

L'iode. Par C. DUVAL. Que sais-je ?, N° 1370. 126 pages. Presses Universitaires de France, Paris 1969. Broché.

The Structure and Chemistry of Solid Surfaces. Herausgegeben von G. A. SOMORJAI. Proceedings of the Fourth International Materials Symposium "The Structure and Chemistry of Solid Surfaces", held at Berkeley, 1968. Verlag Wiley, New York/London 1969. Gebunden 355 s.

Theoretische Grundlagen der allgemeinen Kristalldiagnose im durchfallenden Licht. Von R. RATH. VIII + 133 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 48,–.

Laboratory Techniques in Membrane Biophysics. An Introductory Course. Herausgegeben von H. PASSOW und R. STÄMPFLI. VIII + 201 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Broschiert DM 34,–.

Optical Rotatory Dispersion of Proteine and other Macromolecules. Von B. JIRGENSENS. Molekularbiologie, Biochemie und Biophysik, Band 5. XI + 166 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 46,–.

Fluorine Chemistry Reviews, Vol. 4. Herausgegeben von P. TARRANT. VI + 203 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden $ 16.50.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Foronbrillantorange S-FL Granulat*

Mit Foronbrillantorange S-FL Granualt stellt SANDOZ AG, Basel, wiederum ein neues Element ihrer zum Färben von Polyesterfasern geschaffenen Foron-Farbstoffe vor. Das neue Produkt fällt durch eine brillante, reine Nuance auf und besitzt dem Foron-S-Standard entsprechende, gute Allgemeinechtheiten, insbesondere gute Licht- und Naßechtheiten. Außerdem ist es reduktions- und hydrolysenbeständig, baut gut auf und zeichnet sich durch eine hohe Sublimierechtheit aus. Foronbrillantorange S-FL Granulat eignet sich daher vorwiegend für das Thermosolverfahren auf Polyester und dessen Anteil in Mischungen mit Zellulosefasern sowie für das HT-Färbeverfahren auf nicht vorfixiertem Polyestermaterial.

Foronbrillantorange S-FL Granulat dient vor allem als Selbstfarbstoff oder eventuell nuanciert mit Gelb- oder Rotmarken zur Herstellung reiner, brillanter Orange-, Scharlach- oder Rottöne.

Unter der Bezeichnung ®Artisilbrillantorange FL Granulat wird der neue Farbstoff auch im Sortiment der zum Färben von Acetat- und Triacetatfasern ausgewählten Produkte geführt. Er weist auf diesen Fasern bemerkenswert hohe Naßechtheiten auf, ist gut lichtecht und weiß ätzbar. Sein Aufbauvermögen ist, besonders auf Triacetatfasern im HT-Auszieh-Färbeverfahren, ausgezeichnet (Musterkarten-Nachträge 4448, 4449, 4450).

® = Registrierte Marke.

Vakuum-Röntgenspektrometer PW 1410 mit Steuerautomatik

Das in einer sehr kompakten Bauweise ausgeführte Vakuum-Röntgenspektrometer PW 1410 ist ein manuell zu bedienendes Gerät, das auch mit einer Steuerautomatik ausgerüstet werden kann, die es erlaubt, 25 Winkelpositionen vorzuprogrammieren. Alle Funktionselemente sind in einem geschlossenen Gehäuse untergebracht, das auch das weitere Zubehör aufnehmen kann. Da dieses neue Spektrometer hohe Fluoreszenzintensitäten erzielt, sind die Meßzeiten sehr kurz, die Genauigkeit groß und die Nachweisgrenzen niedrig.

Mit dem Gerät können schnelle und genaue Analysen von flüssigen, pulverförmigen und festen Substanzen auf die chemischen Elemente bis hinunter zur Ordnungszahl 9 (Fluor) durchgeführt werden. Das Spektrometer wird durch einen hochstabilisierten Röntgengenerator und eine moderne transistorisierte Meßelektronik zu einer vollständigen Analyseneinrichtung ergänzt.

Probenkammer

Zwei Mehrzweck-Präparathalter können nacheinander in Meß- bzw. Eingabeposition gebracht werden. Die Vakuumschleuse gestattet das Einlegen der Proben ohne Belüftung des Spektrometers. Die Präparathalter sind für Flüssigkeiten, Pulver und feste Proben bis zu einem Durchmesser von 52 mm (2″) zu verwenden. Der Strahlenschutz ist für Spannungen bis zu 100 kV ausgelegt.

Kollimatorsystem

Das Röntgenspektrometer PW 1410 ist mit einem neu entwickelten Kollimatorsystem ausgerüstet, das sich sowohl durch größere Abmessungen als auch durch eine besondere Oberflächenbeschichtung der einzelnen Lamellen auszeichnet. Die Folge dieser Konstruktionsmerkmale sind neben geringer Untergrundstrahlung sehr hohe Fluoreszenzintensitäten. – Für Messungen, die eine besonders hohe Auflösung verlangen, ist ein Wechselkollimator mit Lamellenabständen von 150 μ und 500 μ lieferbar.

Kristallkammer

Die Kristallkammer enthält den Kristallwechsler sowie einen Durchfluß-Proportionalzähler mit großem Strahleneintrittsfenster. Der Durchfluß-Proportionszähler kann mit aluminisierten Folien von 1 μ Polypropylen oder 6 μ Polycarbonat ausgerüstet werden. Dadurch ergeben sich hohe Intensitäten im Bereich der leichten Elemente. Die Kristallhalter sind auf dem Kristallwechsler separat einstellbar, so daß eine optimale Justierung der einzelnen Kristalle gewährleistet ist. Das Wechseln der Kristalle erfolgt von der Frontplatte her.

Vakuumsystem

Das Röntgenspektrometer läßt sich in etwa einer Minute evakuieren. Nach Einlegen der nächsten Probe ist die Vakuumschleuse in wenigen Sekunden evakuiert, so daß kein merklicher Zeitverlust entsteht. Bei Teilvakuumbetrieb können die Proben sofort in den Strahlengang gebracht werden, da die Probenkammer belüftet bleibt (Philips AG, Zürich).

CHIMIA Volumen 24 Fasc. 3-1970 Pag. 89–124

Aromatische sigmatropische H-Verschiebungen und Claisen-Umlagerungen*

Von H.-J. Hansen und H. Schmid
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

Summary

A general introduction into sigmatropic H- and C-shifts is given. In the following chapter aromatic sigmatropic H-transfers as well as O,C and C,C [3,3]- and [5,5]-rearrangements are discussed. Thermal [1,5s] H-transfers occur in *ortho*-vinyl phenols (cf. scheme 11). This can be demonstrated by deuterium labelling experiments. The thermal *cis-trans* isomerisation of *ortho*-propenyl phenols is also induced by [1,5s] H-shifts (cf. scheme 12). Thermal [1,5s] homosigmatropic H-shifts are observed in *ortho*-allyl substituted phenols (cf. scheme 14 and 15). [1,7a] sigmatropic H-transfers occur when *ortho*- (buta-1,3-dienyl) phenols are transformed thermally into Δ^3-chromenes (cf. scheme 17 and 19). H,C/H,C [1,7a]-rearrangements cause the thermal equilibration of *cis,cis*- and *cis,trans-ortho*-dipropenyl benzene (cf. scheme 22).

Aromatic [3s,3s] sigmatropic rearrangements represent the first reaction step of the conversion of propargyl aryl ethers into Δ^3-chromenes (cf. scheme 31 and 32).

The Claisen rearrangement of *ortho*-allyl cyclohexadienones, also a [3s,3s] rearrangement, proceeds *via* a chair-like and boat-like geometry of the activated complex (cf. scheme 29 and 30). [5s,5s] sigmatropic rearrangements were established in the thermolysis of penta-2,4-dienyl phenyl ethers which are transformed into *para*-penta-2,4-dienyl-phenole (cf. scheme 33). The thermal behaviour of certain quinone ketals can also be explained by degenerated [5s,5s] rearrangements (cf. scheme 37).

1. Einleitung

Unter sigmatropischen Reaktionen[1] versteht man einstufige unkatalysierte Umlagerungen organischer Moleküle, bei denen eine durch ein oder mehrere Doppel- oder Dreifachbindungen (π-Systeme) flankierte Einfachbindung (σ-Bindung) unter Reorganisation des π-Systems in eine neue Position wandert. Bekannte Beispiele für diesen Reaktionstyp sind [1,5]- und [1,7]-H-Verschiebungen sowie die Claisen- und Cope-Umlagerungen.

Die denkbar einfachste sigmatropische Umlagerung in einem neutralen, ungeladenen System – und nur solche werden im folgenden behandelt – stellt die [1,3]-H-Verschiebung dar (Abb. 1). Die «wandernde» σ-Bindung ist die C—H-Bindung. Erfolgt die Lösung der C(1)-H-Bindung und die hierzu synchrone Erzeugung der neuen

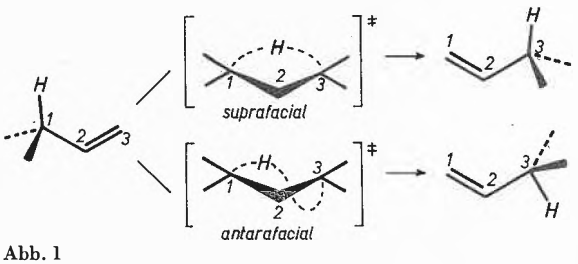


Abb. 1

C(3)-H-Bindung auf derselben Seite des 3C-Systems (Allylsystem), so spricht man von einem in bezug auf das Allylsystem suprafacialen (s) Prozeß, im anderen Fall (Bindungslösung und Bindungserzeugung auf den entgegengesetzten Seiten des Allylsystems) handelt es sich um einen antarafacialen (a) Vorgang. Aus Symmetriegründen entfallen beim wandernden H-Atom natürlich diese Unterscheidungsmöglichkeiten.

Der aktivierte Komplex (Übergangszustand) dieser und anderer sigmatropischer Reaktionen läßt sich in erster Näherung durch zwei aufeinander einwirkende Quasiradikale darstellen, die aus der homolytischen Spaltung der wandernden σ-Bindung resultieren (Abb. 2). Die Bindungsbeziehung zwischen den zwei formalen Radikalpartnern wird dabei im Sinne von Woodward und Hoffmann u.a.[1,2,3,4] durch die obersten, einfach besetzten Atom (AO)- bzw. Hückel-Molekülorbitale (HMO's) kontrolliert*. Eine bindende Beziehung ist nur zwischen einfach besetzten AO's bzw. HMO-Zentren gleicher Phase möglich. Der aktivierte Komplex der thermischen [1,3]-Umlagerung, bei der keiner der Quasiradikalpartner elektronisch angeregt ist, kann

* Etwas erweiterte Fassung eines an der Universität Lausanne am 19. November 1969 gehaltenen Vortrages.

* Vgl. auch die Übersichtsartikel[5,6,7,8,9].

[1] R.B. Woodward und R. Hoffmann, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 2511; R.B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem. 81* (1969) 797.

[2] K. Fukui und H. Fujimoto, in B.S. Thyagarajan, *Mechanisms of Molecular Migrations*, Interscience, New York 1969, Vol. II, S. 117.

[3] M.J.S. Dewar, in *Aromaticity*, Special Publication No. 21 of the Chemical Society, London 1967, S. 177; M.J.S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York 1969.

[4] H.E. Zimmermann, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 1563, 1566.

[5] S.I. Miller, in V. Gold, *Advances in Physical Organic Chemistry*, Academic Press, London 1968, Vol. 6, S. 185.

[6] G.B. Gill, *Quart. Rev. 22* (1968) 338.

[7] J.A. Berson, *Accounts Chem. Res. 1* (1968) 152.

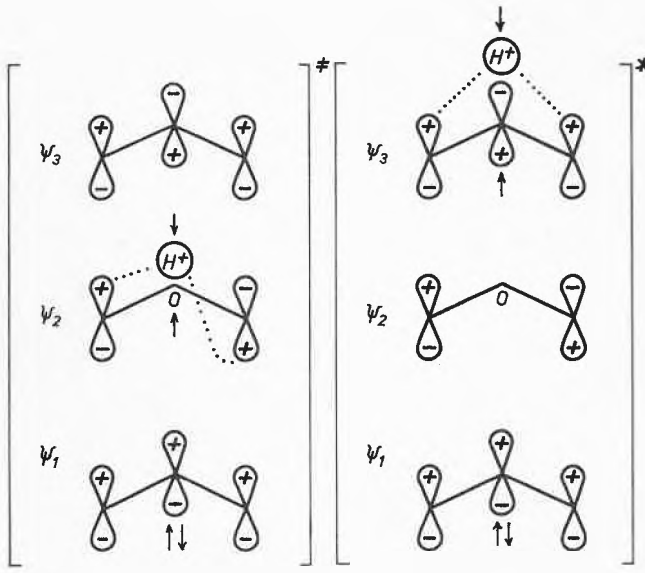
[8] D. Seebach, *Fortsch. chem. Forsch. 11* (1969) 177.

[9] H.-J. Hansen und H. Schmid, *Chem. Britain 5* (1969) 111.

somit durch das mit einem Elektron besetzte 1*s*-Orbital des Wasserstoffatoms und durch das doppelt besetzte unterste HMO ψ_1 und durch das mit einem Elektron besetzte HMO ψ_2 des Allylradikals versinnbildlicht werden. Man erkennt, daß nur eine antarafaciale Wanderung des H-Atoms, d.h. eine [1,3a]-Umlagerung möglich ist. Der [1,3s]-Prozeß ist thermisch verboten! Die Ordnung [*i*,*j*] der Reaktion wird dabei durch die formal kleinstmögliche Zahl der im aktivierten Komplex involvierten Zentren der beiden Quasiradikalpartner bestimmt.

Energetisch günstig wäre eine [1,3a]-H-Verschiebung nur in einem starren Allylsystem. Aus sterischen Gründen ist sie aber dort äußerst unwahrscheinlich und bisher auch noch nicht beobachtet worden.

Bei einer photochemischen Umlagerung ist der Allylteil angeregt, d.h. das sich im Grundzustand in ψ_2 befindende Elektron wird in ψ_3 promoviert. Eine photochemische [1,3s]-H-Umlagerung erscheint deshalb möglich[10] (Abb. 2).

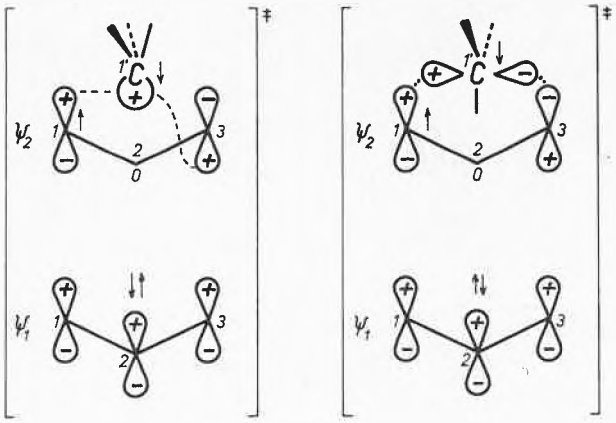


thermisch ([1,3a]-Prozeß) photochemisch ([1,3s]-Prozeß)

Abb. 2. Schema der aktivierten Komplexe der [1,3]-H-Umlagerung

Stereochemisch äquivalent den photochemischen Reaktionen können H-Verschiebungen an Komplexen der Übergangsmetalle ablaufen[11, 12, 13].

Betrachten wir nun den Fall einer thermischen C,C-[1,3]-sigmatropischen Umlagerung (Abb. 3). Das Kohlenstoffatom 1', in dem sich das einsame Elektron in einem sp^3- oder $2p$-Orbital befindet, kann entweder suprafacial, d.h. unter Retention der Konfiguration, oder antarafacial, d.h. unter Inversion der Konfiguration wandern. Aus dem HMO-Schema ist ersichtlich (Abb. 3),



C,C [1s,3a] C,C [1a,3s]

Abb. 3. Schema der aktivierten Komplexe der [1,3]-C-Umlagerung

daß thermisch im ersten Fall nur ein [1s,3a]-, im zweiten Fall hingegen ein [1s,3s]-Prozeß «erlaubt» ist. Ein C,C-[1s,3a]-Prozeß ist wie eine [1,3a]-H-Umlagerung sterisch höchst unwahrscheinlich. Die [1a,3s]-Verschiebung ist kürzlich in starren, gespannten bizyklischen Systemen realisiert worden[7, 14]. Photochemische C,C-[1s,3s]-Verschiebungen sind ebenfalls bekannt[15, 16].

Von der nächsthöheren Ordnung sind [1,5]-H-Verschiebungen, die in Penta-1,3-dienen zu beobachten sind (Abb. 4).

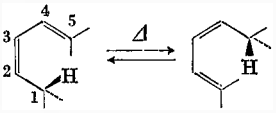


Abb. 4. [1,5s]-H-Verschiebung

Man erkennt aus dem MO-Diagramm des Übergangszustandes, daß thermisch nur [1,5s]-Umlagerungen möglich sind (Abb. 5, Reaktionskomplex aus Pentadienyl-

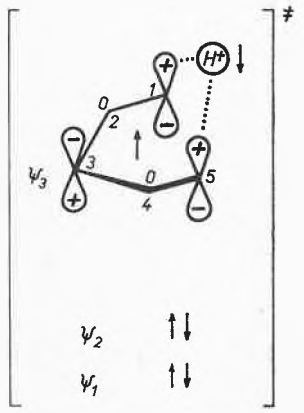


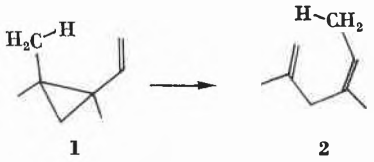
Abb. 5. Schema des aktivierten Komplexes einer [1,5s]-H-Verschiebung

[10] W.G. Dauben und W.T. Wipke, *Pure Appl. Chem. 9* (1964) 539.
[11] F.D. Mango und J.H. Schachtschneider, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 2484.
[12] L. Roos und M. Orchin, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 5502.
[13] W.T. Hendrix, F.G. Cowherd und J.L.v. Rosenberg, *Chem. Comm. 1968*, 97: F.G. Cowherd und J.L.v. Rosenberg, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 2158.
[14] S. Masamune, S. Takada, N. Nakatsuka, R. Vukov und E.N. Cain, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 4322; W.R. Roth und A. Friedrich, *Tetrahedron Letters 1969*, 2607.
[15] R.C. Cookson, *Quart. Rev. 22* (1968) 423
[16] E. Baggiolini, H.P. Hamlow, K. Schaffner und O. Jeger, *Chimia 23* (1969) 181; *ibid., Chem. Comm. 1969*, 1103.

und H-Radikal). Reaktionen dieser Art sind weit verbreitet und gut untersucht (vgl.[17,18,19]).

Kürzlich ist auch eine photochemische [1,5a]-H-Umlagerung beschrieben worden[20].

Die *cis*-Doppelbindung kann im Pentadienylsystem durch einen Dreiring ersetzt werden. Bei 160 bis 180° lagert sich *cis*-Methyl-vinylcyclopropan (**1**) in einer [1,5s]homosigmatropischen Reaktion in *cis*-Hexa-1,4-dien (**2**) um (Abb. 6)[21]. Bei etwa 400° stehen **1** und **2** im Gleichgewicht, in welchem **2** stark vorherrscht[22].



1 **2**

Abb. 6

[1,7]-H-Verschiebungen erfolgen thermisch antarafacial (Abb. 7), photochemisch suprafacial hinsichtlich des Heptatrienylrestes.

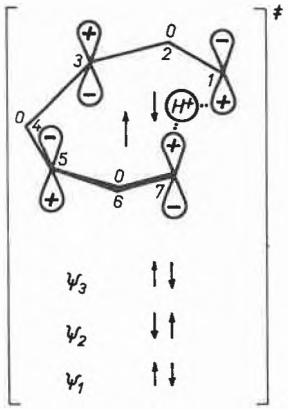


Abb. 7. Schema des aktivierten Komplexes einer [1,7a]-H-Verschiebung

Bekanntestes Beispiel einer [1,7a]-H-Verschiebung stellt die thermische Äquilibrierung von Vitamin D_2 und Praecalciferol dar[23].

Zusammenfassend ergibt sich, daß die thermischen H-Verschiebungen in Polyenylsystemen suprafacial verlaufen können, wenn die formal kleinstmögliche Zahl der im aktivierten Komplex involvierten Elektronen (diejenigen der wandernden σ-Bindung und der beteiligten π-Bindungen) den Hückel-Zahlen $4n + 2$ ($n = 1,2,3 \ldots$) entsprechen. Antarafaciale Umlagerungen sind thermisch bei einer Elektronenzahl von $4n$ (Anti-Hückel-Zahl) «erlaubt»[3]. Bei photochemischen und an Metallkomplexen ablaufenden H-Verschiebungen gilt das Umgekehrte. Die Realisierbarkeit der Umlagerungen wird, abgesehen von den genannten Regeln, in starkem Maße von geometrischen und anderen Faktoren bestimmt.

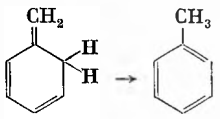
2. Aromatische sigmatropische Umlagerungen

Wir kommen nun auf die sogenannten aromatischen sigmatropischen Umlagerungen zu sprechen[9]. Es sind dies Umlagerungen, bei denen mindestens einer der Quasiradikalpartner des Aktivierungskomplexes sich durch aromatische MO's beschreiben läßt. Im folgenden soll zunächst näher auf aromatische sigmatropische H-Verschiebungen eingegangen werden.

2.1. Sigmatropische H-Verschiebungen

[1,3]-H-Verschiebungen

Formal würde die thermische Isomerisierung von 5-Methylencyclohexa-1,3-dien (**3**) in Toluol (**4**) eine [1,3]-H-Verschiebung darstellen (Abb. 8). Entsprechend der oben gegebenen Definition läßt sich der aktivierte Komplex einer solchen Verschiebung als Kombination eines Quasi-H- und Quasibenzyl-Radikals formulieren (Abb. 9). Erlaubt wäre also nur eine [1,3a]-Umlagerung.



3 **4**

Abb. 8

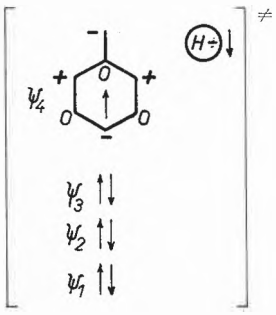


Abb. 9. Schema des aktivierten Komplexes einer aromatischen [1,3]-H-Verschiebung

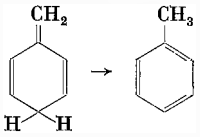
Physikalisch realisierbar ist aber nur eine [1,3s]-Verschiebung. Diesem Umstande mag **3** seine vergleichsweise große thermische Stabilität verdanken[24]. Für eine

[17] W. R. Roth, *Chimia 20* (1966) 229.
[18] D. S. Glass, R. S. Boikess und S. Winstein, *Tetrahedron Letters 1966*, 999.
[19] H. M. Frey und R. Walsh, *Chem. Rev. 69* (1969) 103.
[20] E. F. Kiefer und J. Y. Fukunaga, *Tetrahedron Letters 1969*, 773; E. F. Kiefer und C. H. Tanna, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 4478.
[21] R. J. Ellis und H. M. Frey, *J. Chem. Soc. 1964*, 5578.
[22] W. R. Roth und J. König, *Liebigs Ann. Chem. 688* (1965) 28.
[23] E. Havinga und J. L. M. A. Schlatmann, *Tetrahedron 16* (1961) 146; J. M. L. A. Schlatmann, J. Pot und E. Havinga, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 83* (1964) 1173.
[24] W. J. Bailey und R. A. Baylouny, *J. Org. Chem. 27* (1962) 3476.

aromatische C,C-[1,3]-Umlagerung wurde kürzlich durch chemisch-induzierte dynamische Kernpolarisation gezeigt, daß sie über freie Radikale abläuft[25].

[1,5]-H-Verschiebungen

Thermisch recht stabil ist auch 3-Methylen-cyclohexa-1,4-dien (**5**) (Abb. 10), obwohl hier die suprafaciale [1,5]-H-Verschiebung unter Bildung von Toluol orbitalsymmetrisch erlaubt ist (vgl. Abb. 9)[26].

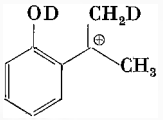


5 **4**

Abb. 10

Der Abstand des C(6)-Atoms vom Methylenkohlenstoffatom *(transoide* Pentadien-Struktur!) ist hier für eine intramolekulare H-Übertragung zu groß. Für entsprechende C,C-[1,5]-Umlagerungen (*p*-Semibenzol → Benzol-Umlagerungen) wurde ein radikalischer Verlauf experimentell gesichert[27, 28].

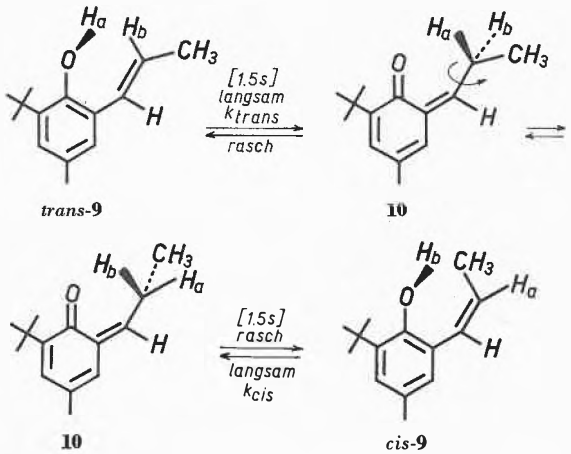
Gut untersucht sind aromatische H,O/H,C-[1,5s]-Umlagerungen in *ortho*-Vinylphenolen[29]. So inkorporiert am Sauerstoff deuteriertes *ortho*-(α-Methylvinyl)-phenol (**6**) (Abb. 11) beim Erhitzen in D_2O-Dioxan-Mischungen auf 150° Deuterium nahezu ausschließlich in die Methylengruppe der Vinylkette. Intermediat bei dieser spezifischen Deuterierung ist das Chinonmethid **7**.



8

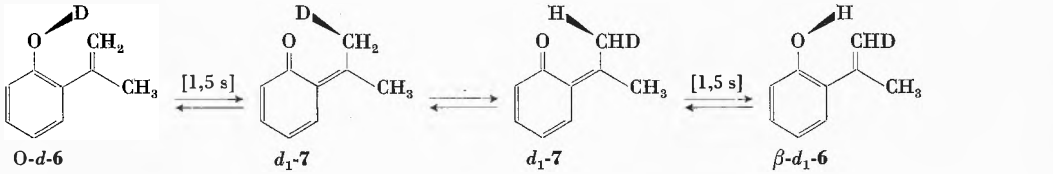
Erhitzt man **6** in D_2O/Dioxan in Gegenwart von Pyridin, so werden die Methylen- und die α-Methylgruppe gleich schnell deuteriert, da im Chinonmethid **7** durch die Base rasch ein Proton entweder von der *cis*- oder von der *trans*-ständigen Methylgruppe abgespalten werden kann.

Auf aromatische [1,5s]-H-Verschiebungen geht auch die thermische *trans-cis*-Isomerisierung von *ortho*-Propenylphenolen zurück (Abb. 12)[29].

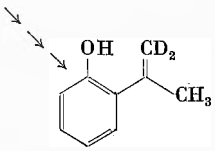


trans-**9** **10** **10** *cis*-**9**

Abb. 12. *trans-cis*-Isomerisierung von *trans*-2-Propenyl-4-methyl-6-tert. butylphenol (*trans*-**9**)



O-*d*-**6** d_1-**7** d_1-**7** β-d_1-**6**



β,β-d_2-**6**

Abb. 11. Spezifische Deuterierung von *ortho*-(α-Methylvinyl)-phenol (**6**)

Würde als Zwischenprodukt das *ortho*-Hydroxy-dimethylbenzylkation **8** auftreten, so erfolgte der D-Einbau statistisch in die Methylen- und α-Methylgruppe der Vinylseitenkette. Erwartungsgemäß baut der Methyläther von **6** unter den gleichen Versuchsbedingungen kein Deuterium in die Seitenkette ein.

Die Aktivierungsparameter für die *trans* → *cis*-Isomerisierung sind $\Delta H^{\neq} = 27{,}9$ kcal/Mol und $\Delta S^{\neq} = -13$ e.u., für die *cis* → *trans*-Umwandlung $\Delta H^{\neq} = 27{,}9$ kcal/Mol und $\Delta S^{\neq} = -11$ e.u. Bei 150° beträgt $k_{cis}/k_{trans} = 2{,}7$. Der kinetische Isotopieeffekt $k_H/k_D \approx 3$ weist darauf hin, daß im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die O–H-Bindung gelöst wird. *para*-Propenylphenole sowie die Methyläther der *ortho*-Propenylphenole zeigen keine thermische *trans-cis*-Isomerisierung. Das MO-Diagramm für diese aromatischen [1,5s]-H-Verschiebungen ist in Abb. 13 für *ortho*-Vinylphenol angegeben.

[25] J. E. Baldwin und J. E. Brown, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 3647.
[26] H. Plieninger und W. Maier-Borst, *Chem. Ber. 98* (1965) 2504.
[27] H. Hart und J. D. DeVrieze, *Tetrahedron Letters 1968*, 4257.
[28] M. S. Newman und R. M. Layton, *J. Org. Chem. 33* (1968) 2338.
[29] H.-J. Hansen und H. Schmid, *Chimia 23* (1969) 191; *ibid., Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.

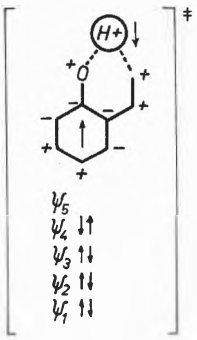


Abb. 13. Schema des aktivierten Komplexes der [1,5s]-H-Verschiebung im *ortho*-Vinylphenol

Die homosigmatropische Variante der [1,5s]-H-Umlagerungen ist schon längere Zeit bekannt[30,31]. Sie führt, sichtbar in geeignet substituierten *ortho*-Allylphenolen, zu struktureller (vgl. Abb. 14)[32] und zu geometrischer Isomerisierung (vgl. Abb. 15)[33] der Allylseitenkette (vgl. auch[34]).

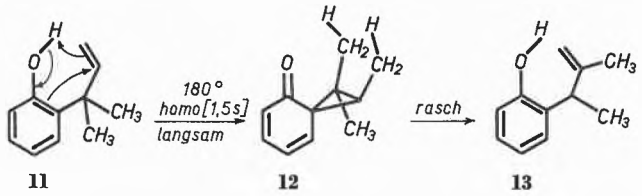


Abb. 14. Strukturelle Isomerisierung der Allylseitenkette in 2-(α,α-Dimethylallyl)-phenol (**11**)

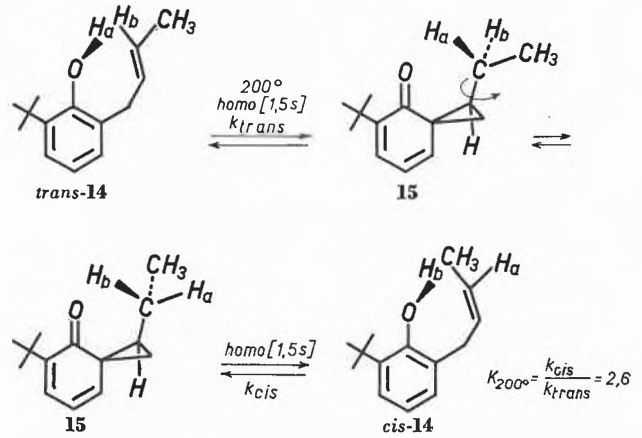


Abb. 15. Geometrische Isomerisierung von *trans*-2-Crotyl-6-tert. butylphenol (*trans*-**14**)

Ein Vergleich der Aktivierungsparameter der *trans-cis*-Isomerisierung von *trans*-**9** und von *trans*-**14** zeigt, daß die aromatische [1,5s]-sigmatropische H-Verschiebung bei 150° etwa 4000 mal rascher erfolgt als die aromatische homosigmatropische Reaktion. Deren Reaktionsparameter betragen für die *trans* → *cis*-Umlagerung $\Delta H^{\neq} = 31{,}9$ kcal/Mol und $\Delta S^{\neq} = -20$ e.u., für die *cis* → *trans*-Umlagerung $\Delta H^{\neq} = 30{,}9$ kcal/Mol und $\Delta S^{\neq} = -21$ e.u.[29].

Sehr glatt verläuft auch die [1,5[-sigmatropische Verschiebung eines phenolischen H-Atoms an ein *sp*-hybridisiertes Kohlenstoffatom. So gibt *ortho*-Allenylphenol (**16**) (Abb. 16) schon bei etwa 60° in unpolaren Lösungsmitteln das ω-Vinylchinonmethid **17**, das allerdings sofort zum Δ^3-Chromen (**18**) zyklisiert[9,35].

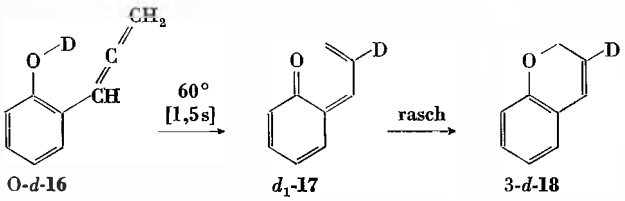


Abb. 16. Thermische Isomerisierung von *ortho*-Allenylphenol-O-*d* (O-*d*-**16**)

[1,7]-H-Verschiebungen

Solche antarafacial verlaufenden H-Verschiebungen wurden beim Erhitzen des *cis-ortho*-(Penta-1,3-dienyl)-phenols (*cis*-**19**) auf 121° beobachtet. Auch hier entsteht zunächst, jetzt durch eine [1,7a]-H-Übertragung auf die Seitenkette, ein ω-Vinylchinonmethid **20**, das durch rasche Zyklisierung in 2-Äthyl-Δ^3-chromen (**21**) übergeht. Bei Einsatz des O-deuterierten Phenols *cis*-**19** findet sich das Deuterium nach der Umlagerung ausschließlich in der Methylengruppe der Äthylkette (Abb. 17)[36] (vgl. auch[37]).

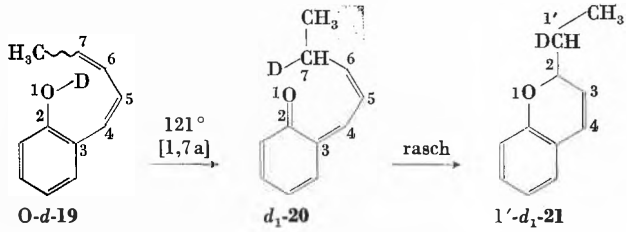


Abb. 17. Thermische Isomerisierung von *cis-ortho*-(Penta-1,3-dienyl)-phenol-O-*d* (O-*d*-**19**)

Abb. 18 zeigt das MO-Diagramm für die H-Verschiebungen in *ortho*-(Buta-1,3-dienyl)-phenol.

[30] E. N. Marvell, D. R. Anderson und J. Ong, *J. Org. Chem. 27* (1962) 1109.
[31] A. Habich, R. Barner, W. von Philipsborn und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta 48* (1964) 1297.
[32] F. Scheinmann, R. Barner und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta 51* (1969) 1603; A. Jefferson und F. Scheinmann, *J. Chem. Soc.* (C) *1969*, 243.
[33] Gy. Fráter und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 1957; E. N. Marvell und B. Schatz, *Tetrahedron Letters 1967*, 67.
[34] H.-J. Hansen, in B. S. Thyagarajan, *Mechanisms of Molecular Migrations*, Interscience, New York 1970, Vol. III, in Vorbereitung.
[35] J. Zsindely und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta 51* (1968) 1510; *ibid.*, unveröffentlichte Versuche.
[36] R. Hug, H.-J. Hansen und H. Schmid, *Chimia 23* (1969) 108.
[37] E. E. Schweizer, D. M. Crouse und D. L. Dalrymple, *Chem. Comm. 1969*, 354.

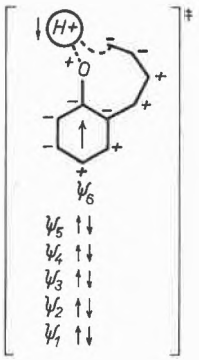
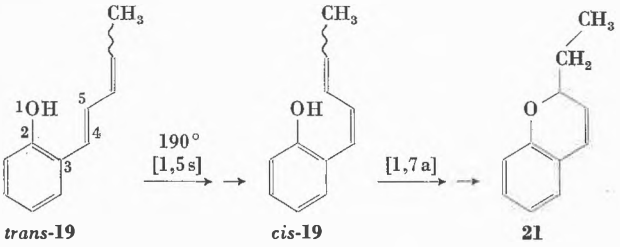


Abb. 18. Schema des aktivierten Komplexes der [1,7a]-H-Verschiebung in *ortho*-(Buta-1,3-dienyl)-phenol

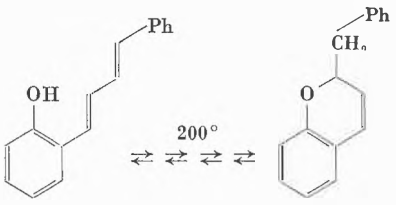
Das *trans-ortho*-(Penta-1,3-dienyl)-phenol (*trans*-**19**) ist bei 121° stabil, da aus sterischen Gründen eine [1,7a]-H-Wanderung nicht möglich ist. Bei 190° aber wird auch *trans*-**19** in 2-Äthyl-Δ^3-chromen (**21**) überführt (Abb. 19). Markierungsexperimente mit Deuterium haben gezeigt, daß diese Umlagerung durch die eine *trans* → *cis*-Isomerisierung bewirkende [1,5]-H-Verschiebung eingeleitet wird, wobei zunächst *cis*-**19** entsteht. Dieses wandelt sich dann wie vorher beschrieben in **21** um[36].



trans-**19** *cis*-**19** **21**

Abb. 19. Thermische Isomerisierung von *trans-ortho*-(Penta-1,3-dienyl)-phenol (*trans*-**19**)

Wird in **19** die endständige Methylgruppe durch einen Phenylrest ersetzt, so stellt sich bei längerem Erhitzen auf 200° über [1,5s]- und [1,7a]-Umlagerungen ein Gleichgewicht zwischen dem Phenol **22** und dem Chromen **23** ein (Abb. 20)[38].



22 (40%) **23** (60%)

Abb. 20

[38] R. Hug, geplante Dissertation, Universität Zürich.

Die Kombination von aromatischen [1,5s]- und [1,7a]-H-Verschiebungen läßt sich u.a. zum Anhängen von Methylengruppen an C-2 von Δ^3-Chromenen (**18**, **24**, **25**) verwenden (vgl. Abb. 21)[38].

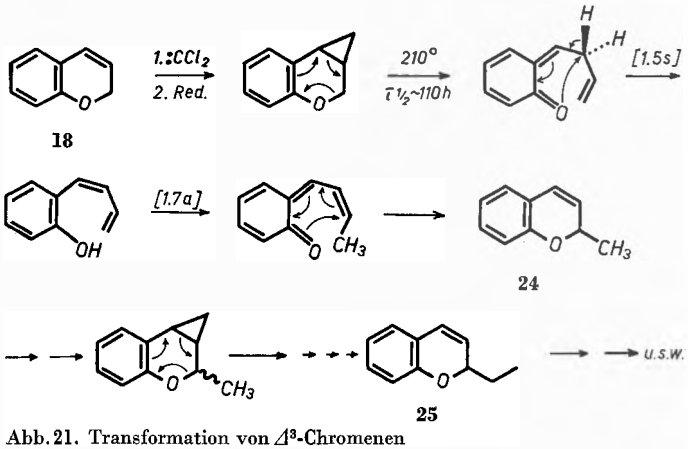
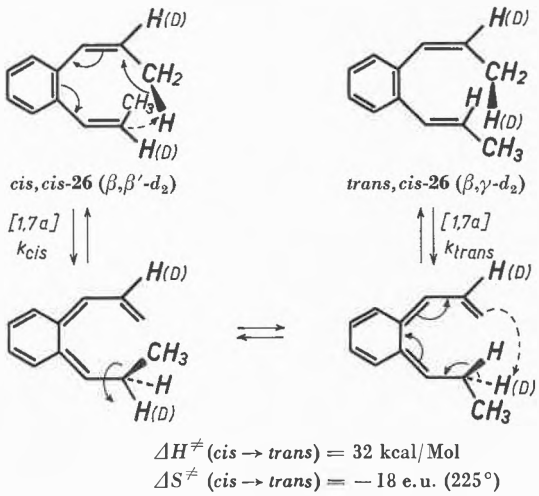


Abb. 21. Transformation von Δ^3-Chromenen

Neuerdings sind auch aromatische H,C/H,C [1,7a]-Transformationen aufgefunden worden[39]. Die mittlere *cis*-konfigurierte Doppelbindung im Heptatrien-System ist dabei durch einen Benzolkern ersetzt (Abb. 22). Beim längeren Erhitzen auf 225° stellt sich zwischen *cis,cis-ortho*-Dipropenylbenzol (*cis,cis*-**26**) und dem *trans,cis*-Isomeren **26** ein Gleichgewicht mit $k_{cis}/k_{trans} = 8{,}3$ ein. Bei Einsatz der β,β'-dideuterierten Verbindung *cis,cis*-**26** ist nach etwa 70prozentigem Umsatz – die Rückreaktion *trans,cis*-**26** → *cis,cis*-**26** kann hierbei noch vernachlässigt werden – die Deuterium-Verteilung im Ausgangsmaterial gleichgeblieben, während sie im *trans,cis*-Isomeren **26** die angegebene Verteilung besitzt. Massenspektrometrisch ließen sich keine Molekeln, die nur 1 oder 3D enthalten, nachweisen. Dies stützt die intramolekulare Natur der H-Verschiebungen.



cis,cis-**26** (β,β'-d_2) *trans,cis*-**26** (β,γ-d_2)

$\Delta H^{\neq}$ (*cis* → *trans*) = 32 kcal/Mol
$\Delta S^{\neq}$ (*cis* → *trans*) = −18 e.u. (225°)

Abb. 22. Stereospezifische [1,7a]-H-Verschiebungen in *cis,cis*- und *trans,cis-ortho*-Dipropenylbenzol (**26**)

[39] H. Heimgartner, geplante Dissertation, Universität Zürich; vgl. H. Heimgartner, H.-J. Hansen und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* *53* (1970) 173.

trans,trans - *ortho* - Dipropenylbenzol (*trans,trans* - **26**) oder seine Folgeprodukte sollten nicht gebildet werden, was mit dem Experiment übereinstimmt.

Der *trans,trans*-Kohlenwasserstoff **26** geht beim Erhitzen auf 225° eine andere Reaktion ein[39] (Abb. 23):

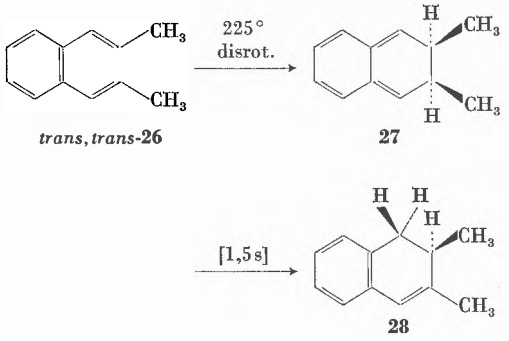


Abb. 23. Thermische Isomerisierung von *trans,trans-ortho*-Dipropenylbenzol (*trans,trans*-**26**)

Unter disrotatorischem Ringschluß entsteht zunächst das nicht faßbare *cis*-2,3-Dimethyl-2,3-dihydronaphthalin (**27**), welches durch eine [1,5s]-H-Verschiebung rasch in 2,3-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**28**) übergeht.

2.2. Aromatische Claisen-Umlagerung und verwandte Reaktionen

[3,3]-sigmatropische Umlagerungen

Besonders wichtig sind die thermischen Cope- und Claisen-Umlagerungen, die C,C- und O,C-[3,3]-sigmatropische Verschiebungen repräsentieren (Abb. 24)[40, 41].

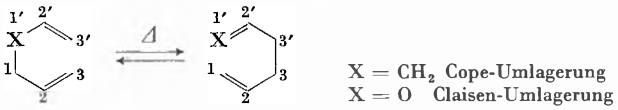


Abb. 24. Cope- und Claisen-Umlagerung

Das HMO-Diagramm für den aktivierten Komplex der (nichtaromatischen) Cope-Umlagerung ist in Abb. 25 dargestellt. Aus dem Schema ist sofort ablesbar, daß thermisch nur [3s,3s]- oder [3a,3a]-Prozesse «erlaubt» sind. Der letztgenannte Reaktionstyp ist allerdings mit einer starken Verdrillung der beiden Allylhälften und damit mit einer starken Verminderung der π-Elektronendelokalisierung (Allylresonanz[42]) verbunden. Er

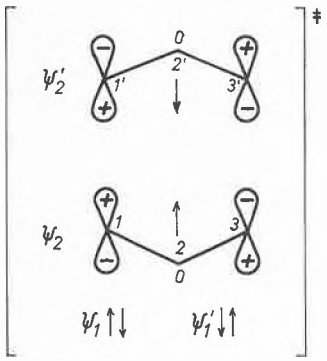


Abb. 25. Schema des aktivierten Komplexes der [3,3]-sigmatropischen Cope-Umlagerung

kann deshalb in der Regel nicht mit dem [3s,3s]-Umlagerungsmodus konkurrieren *.

Bei der [3s,3s]-Reaktion kann die notwendige bindende Wechselwirkung zwischen den zwei Quasiallylradikalen durch zwei geometrisch unterscheidbare Anordnungen des Aktivierungskomplexes vermittelt werden. Es sind dies die sesselartige Form S und die bootartige (oder wannenartige) Form W (Abb. 26). Diese Anordnungen bestimmen das stereochemische Edukt-Produkt-Verhältnis[45, 46] (siehe auch später). Bei den nichtaromatischen Cope- und Claisen-Umlagerungen ist, soweit bekannt, die S-Form sehr stark gegenüber der W-Form begünstigt[45, 46, 47].

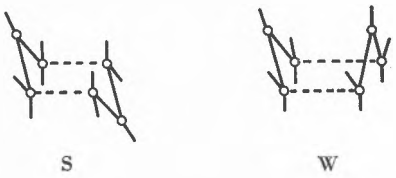


Abb. 26. Konformationen des aktivierten Komplexes der [3s,3s]-Umlagerung

Die Phänomenologie der aromatischen, von LUDWIG CLAISEN schon 1912 aufgefundenen und auch nach ihm benannten Umlagerung von Allyl-aryläthern ist in Abb. 27 dargestellt. Beim Erhitzen des Äthers **29** resultiert zuerst durch eine [3s,3s]-Umlagerung das *ortho*-Dienon **30**, in dem die Allylgruppe invertiert ist. Im Falle, daß R = H ist, tritt rasche Enolisierung zum *ortho*-Allylphenol **31** ein. Ist R ≠ H, wandert der Allylrest im *ortho*-Dienon **30** teils unter Inversion an den Sauerstoff

[40] S. J. RHOADS, in P. DE MAYO, *Molecular Rearrangements*, Interscience, New York 1963, Vol. I, S. 655.
[41] A. JEFFERSON und F. SCHEINMANN, *Quart. Rev. 22* (1968) 391.
[42] D. M. GOLDEN, A. S. RODGERS und S. W. BENSON, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 3196; D. M. GOLDEN, N. A. GAC und S. W. BENSON, *ibid. 91* (1969) 2136.

* Nur in stark gespannten bizyklischen Systemen, in denen der [3s,3s]-Prozeß physikalisch unmöglich ist, wurde eine [3a,3a]-Umlagerung beobachtet[43] (vgl. auch [44]).

[43] T. MIYASHI, M. NITTA und T. MUKAI, *Tetrahedron Letters 1967*, 3433.
[44] GY. FRÄTER, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta 52* (1969) 335.
[45] W. v. E. DOERING und W. R. ROTH, *Tetrahedron 18* (1962) 67; *ibid., Angew. Chem. 75* (1963) 27.
[46] P. VITTORELLI, T. WINKLER, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta 51* (1968) 1457.
[47] R. K. HILL und N. W. GILMAN, *Chem. 1967*, 619; *ibid., Tetrahedron Letters 1967*, 1421.

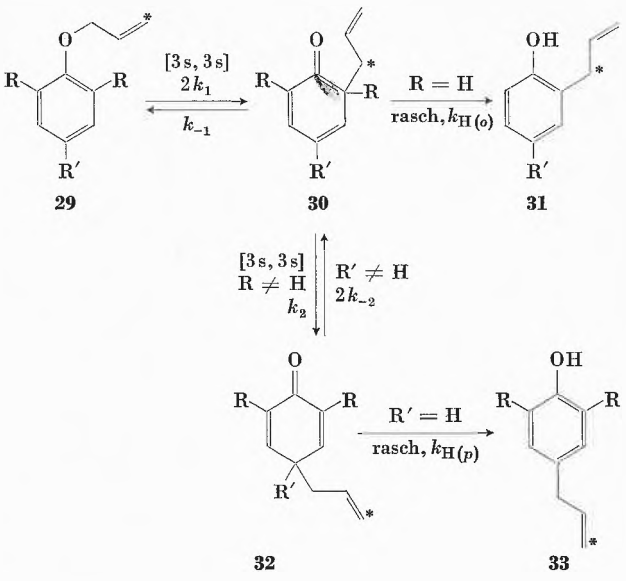


Abb. 27. Aromatische Claisen-Umlagerung

zurück, teils durch eine C,C-[3s, 3s]-Umlagerung («Cope»-Typ) in die *para*-Stellung. Das so gebildete *para*-Dienon **32** geht bei R′ = H in das *para*-Allylphenol **33** über. Falls R und R′ von H verschieden sind, werden alle sigmatropischen Umlagerungen reversibel, und es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen **29**, **30** und **32** aus, in dem **29** stark vorherrscht[48].

Der aktivierte Komplex für die Umlagerung **30** ⇄ **32** ist in Abb. 28 (unter Weglassung der Ringsubstituenten) wiedergegeben. Kontrollierend für das Reaktionsgeschehen ist wiederum das höchste einfach besetzte aromatische HMO ψ_4 des Phenoxylradikals und ψ_2 des Allylradikals. Dasselbe Schema gilt auch für die Umlagerung **29** ⇄ **30**. Eine einstufige *o*,*o*′-Umlagerung (entsprechend einem [3s, 5s]-Prozeß) unter Inversion des Allylrestes ist verboten (vgl. [48]).

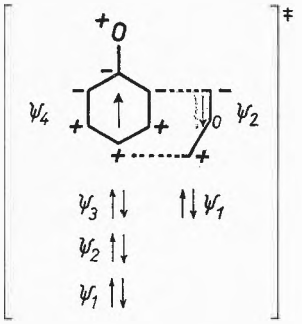


Abb. 28. Schema des aktivierten Komplexes der aromatischen Claisen-Umlagerung **30** ⇄ **32**

Erst in wenigen Fällen wurde untersucht, ob der aktivierte Komplex der aromatischen Claisen-Umlagerungen die Sessel- oder Bootform bevorzugt (vgl. [9, 44]). Es gelang kürzlich, die beiden *ortho*-Dienone *erythro*-**34** und

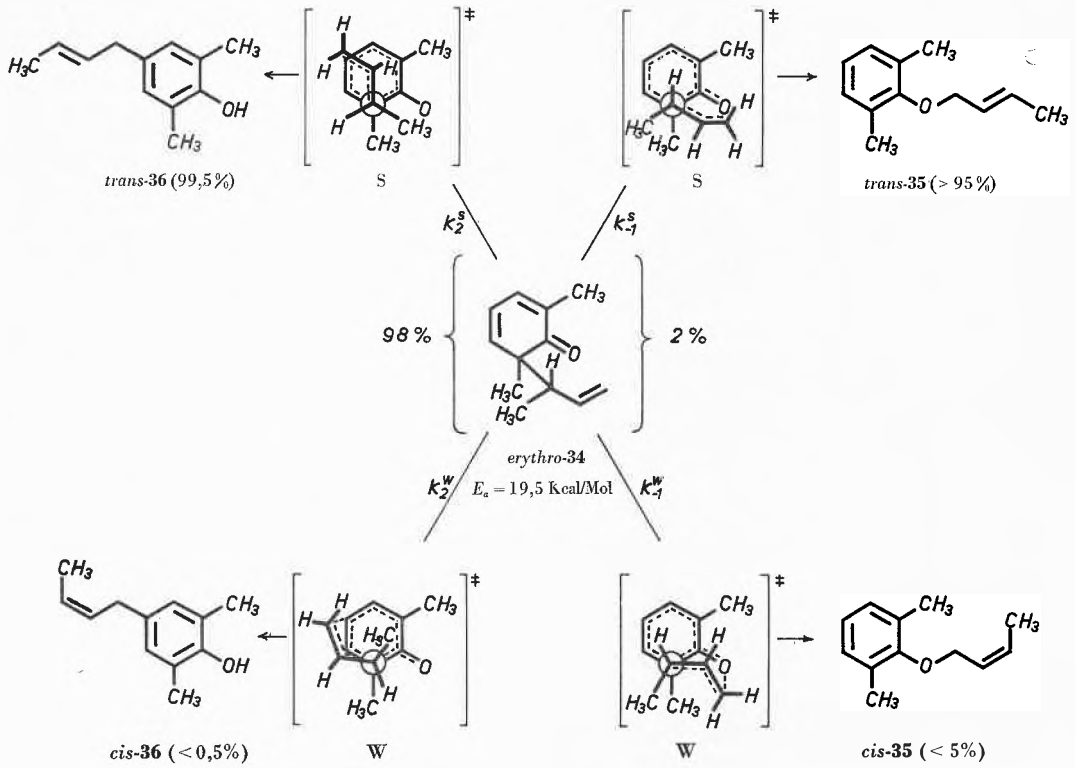


Abb. 29. Edukt-Produkt-Korrelation bei der thermischen Umlagerung von *erythro*-2-(α-Methylallyl)-2,6-dimethylcyclohexa-3,5-dien-1-on (*erythro*-**34**)

[48] P. Fahrni und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta 42* (1959) 1102.

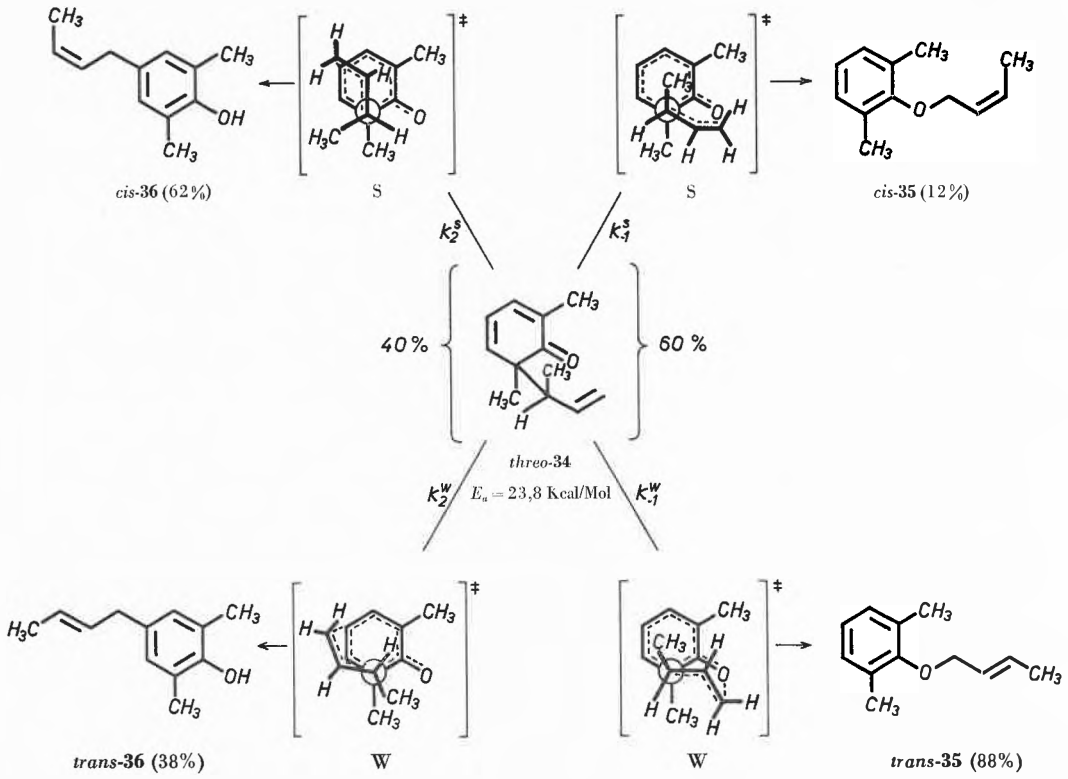


Abb. 30. Edukt-Produkt-Korrelation bei der thermischen Umlagerung von *threo*-2-(α-Methylallyl)-2,6-dimethylcyclohexa-3,5-dien-1-on (*threo*-**34**)

threo-**34** herzustellen und ihre relative Konfiguration zu bestimmen[49] (Abb. 29 und 30). *erythro*-**34** lagert sich schon bei Raumtemperatur entsprechend dem Reaktionsschritt k_{-1} ($= K^S_{-1} + K^W_{-1}$) in ein Gemisch aus *trans*- und *cis*-Crotyl-2,6-dimethylphenyläther (*trans*- und *cis*-**35**) und entsprechend k_2 ($= K^S_2 + K^W_2$) in ein Gemisch aus *trans*- und *cis*-4-Crotyl-2,6-dimethylphenol (*trans*- und *cis*-**36**) um (Abb. 29). In ganz überwiegendem Ausmaße entstehen dabei die *trans*-Verbindungen, was eine S-Anordnung des Aktivierungskomplexes erfordert, d.h. $K^S_{-1} \gg K^W_{-1}$ und $K^S_2 \gg K^W_2$.

Anders verhält sich das *threo*-Dienon **34** (Abb. 30). Es lagert sich erst bei 40 bis 60° um. Bei dem gebildeten Äthergemisch (**35**) überwiegt *trans*-**35**, das über die W-Form des Aktivierungskomplexes entstanden sein muß. Bei der Umlagerung zu den Phenolen konkurrieren W- und S-Anordnung miteinander. Bei der Umlagerung des *threo*-Dienons **34** wird die Ausbildung der S-Anordnung durch die pseudodiaxiale 1,3 CH_3/H-Wechselwirkung im Allylteil des aktivierten Komplexes relativ erschwert.

Nur mit Hilfe indirekter Methoden kann die Stereoselektivität der *ortho*-Claisen-Umlagerung (k_1, Abb. 27) von Allyl-aryläthern bestimmt werden[44]. *trans*-Crotyl-aryläther bevorzugen zu mehr als 90% die S-Form des aktivierten Komplexes. Sterisch uneinheitlicher scheinen die *cis*-Crotyl-aryläther umzulagern[44].

Elektronisch vergleichbar mit Doppelbindungen sind Dreifachbindungen. Tatsächlich werden auch Propargyl-aryläther thermisch umgelagert[50]. Der Propargylrest wandert unter Inversion, d.h. unter Umwandlung in einen Allenylrest. Der unsubstituierte Propargyl-phenyläther (**37**) (Abb. 31) liefert dabei aber nicht das erwartete *ortho*-Allenylphenol (**16**), sondern Δ^3-Chromen (**18**), da **16** wie schon beschrieben unter den Umlagerungsbedingungen in **18** übergeht (vgl. Abb. 16)[35].

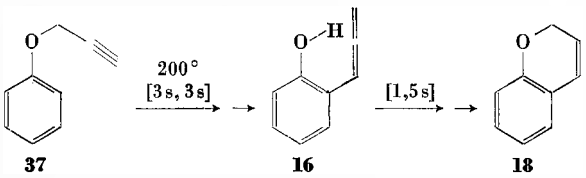


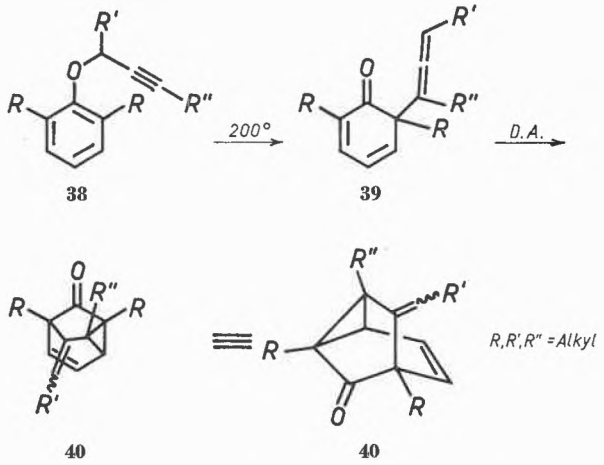
Abb. 31. Thermische Umlagerung von Propargyl-phenyläther (**37**)

Interessant sind die Claisen-Umlagerungen von Propargyl-2,6-dialkylphenyläthern (**38**) (Abb. 32). Das intermediär gebildete *ortho*-Allenyldienon (**39**) geht durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktion in den

[49] A. Wunderli, T. Winkler, H.-J. Hansen und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung; A. Wunderli, Diplomarbeit, Universität Zürich 1969.

[50] I. Iwai und J. Ide, *Chem. Pharmac. Bull.* (Japan) *10* (1962) 926, *11* (1963) 1042; B. S. Thyagarajan, K. K. Balasubramanian und R. Bhima Rao, *Tetrahedron 23* (1967) 1893.

Trizyklus **40** über[35]. Die thermische Transformation **38** → **40** stellt eine der glattest verlaufenden thermischen Desaromatisierungsreaktionen dar. Es sei erwähnt, daß auch der Trizyklus **40** interessante Reaktionen eingeht und sowohl thermisch als auch photochemisch in substituierte β-Indanone überführt werden kann[35].



38 **39** **40** **40**

Abb. 32. Thermische Umlagerung von Propargyl-2,6-dialkylphenyläthern (**38**)

[5,5]-sigmatropische Umlagerungen

Thermische Umlagerungen dieser Ordnung sind erst in letzter Zeit bekannt geworden und treten beim Erhitzen verdünnter Lösungen von Penta-2,4-dienyl-phenyläthern auf. So liefert etwa der *trans, trans-Äther* **41** zur Hauptsache das *trans*-4-(1′-Methyl-penta-2′,4′-dienyl)-phenol (*trans*-**42**) neben dem *ortho*-Claisen-Umlagerungsprodukt **43** (Abb. 33). Der isomere *trans*-Äther mit 1′-ständiger Methylgruppe (*trans*-**44**) ergibt bei der Umlagerung ebenfalls das *ortho*-substituierte Phenol **43**, zur Hauptsache aber *trans,trans*-4-(Hexa-2′,4′-dienyl)-phenol (*trans,trans*-**45**). Dasselbe thermische Verhalten zeigt *trans*-Penta-2′,4′-dienyl-phenyläther[51]. Der Pentadienylrest wandert somit stets intramolekular und unter Inversion an die *para*-Stellung. Es handelt sich also um eine [5s,5s]-Umlagerung (vgl. hierzu Abb. 34), die vorteilhaft konkurriert mit der [3s,3s]-Reaktion, die zu den *ortho*-substituierten Phenolen **43** führt. Im aktivierten Komplex der [5s,5s]-Umlagerung muß der Pentadienylrest auf Grund der stereochemischen Edukt-Produkt-Beziehung eine zickzackartige Anordnung einnehmen (Abb. 35).

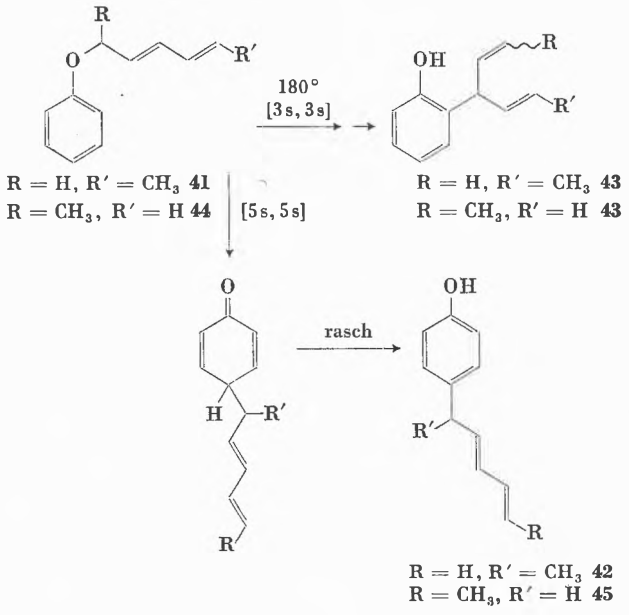


Abb. 33. Thermische Umlagerung von Penta-2,4-dienylphenyläthern

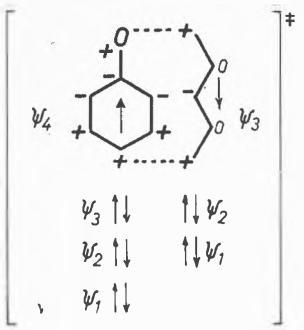


Abb. 34. Schema des aktivierten Komplexes der [5s,5s]-Umlagerung von Penta-2′,4′-dienylphenyläther

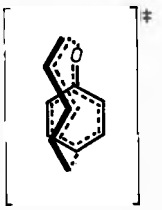


Abb. 35. Zickzack-Anordnung des Pentadienylrestes im aktivierten Komplex des [5s,5s]-Umlagerung von *trans*-Penta-2′,4′-dienylphenyläthern

cis-Penta-2′,4′-dienylphenyläther (*cis*-**46**) gibt beim Erhitzen zur Hauptsache unter [1,5]-H-Verschiebung den isomeren Äther **47** (Abb. 36)[51].

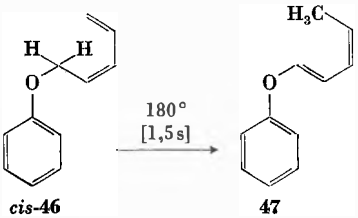


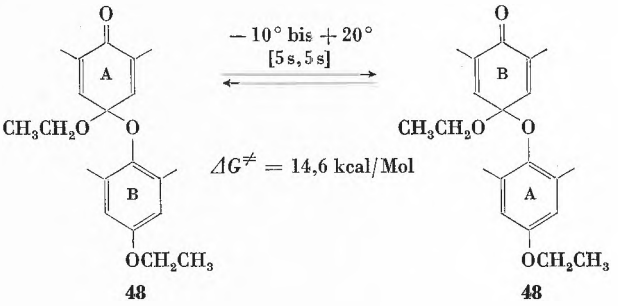
Abb. 36. Thermisches Verhalten von *cis*-Penta-2′,4′-dienylphenyläther (*cis*-**46**)

[51] Gy. Fráter und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta 51* (1968) 190; *ibid. 53* (1970) im Druck.

Eine rein aromatische Variante des [5s,5s]-Prozesses ist bei Chinonketalen beobachtet worden. NMR-spektroskopisch ließ sich nachweisen, daß das Chinonketal **48** (Abb. 37) eine entartete Umlagerung erfährt, bei der Edukt und Produkt identisch sind[52]. Der chinoide Ring A geht dabei in den benzoiden Ring B über und *vice versa*. Die Reaktion ist im Bereich von $-10°$ bis $+20°$ von 1. Ordnung und verläuft vergleichsweise rasch. Oberhalb 20° wurde die reversible homolytische Spaltung von **48** in zwei Phenoxylradikale beobachtet.

Aromatische sigmatropische Umlagerungen wurden auch in kationoiden und anionoiden Systemen festgestellt (vgl. z.B.[1]).

Das Konzept der sigmatropischen Umlagerungen hat sich nicht nur als fruchtbares Ordnungsprinzip bewährt, sondern ist auf Grund seines hohen heuristischen Wertes Stimulans zur Deutung und zur Auffindung neuer Reaktionen.



48 **48**

Abb. 37. Entartete [5s,5s]-Umlagerung eines Chinonketals (**48**)

Soweit die voranstehend besprochenen Arbeiten im Zürcher Universitätslaboratorium ausgeführt wurden, erfuhren sie die tatkräftige Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds, dem herzlich dafür gedankt sei.

[52] W.G.B. HUYSMANS, W.J. MIJS, J.G. WESTRA, W.J. VAN DEN HOEK, H. ANGAD GAUR und J. SMIDT, *Tetrahedron 25* (1969) 2249; W.G.B. HUYSMANS, *Chem. Weekblad 65* (1969) 7; vgl. auch D.J. WILLIAMS und R. KREILICK, *J. Amer. Chem. Soc. 90* (1968) 2775.

Doppelschichtstrukturen mit brucitähnlichen Schichtionen $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2]^{x+}$

Von RUDOLF ALLMANN

Mineralogisches Institut der Universität, Deutschhausstraße 10, 355 Marburg

Herrn Professor Walter Feitknecht gewidmet

Abstract

By introducing trivalent ions Me^{3+} into brucite-like layers $Me(II)(OH)_2$, layer ions $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2]^{x+}$ can be obtained. In these layer ions the charge compensation of an O^{2-}-ion by the metal ions is in the average $1+\frac{x}{2}$, leaving only a bond strength of $1-\frac{x}{2}$ for the O—H bond, i.e. the charge of H^+ must partly be compensated by additional anions X^-. This is possible by forming hydrogen bonds O—H···X or, with interfering H_2O, O—H···OH—H···X. The additional anions and water molecules are forming interlayers $[xX \cdot nH_2O]^{x-}$ interleaved between the brucite-like mainlayers. The water molecules can be removed reversibly without destroying the double layer structure.

Three main types of double layers structures have been found.

1) The pyroaurite-sjögrenite type with random distribution of Me^{2+} and Me^{3+} (range about $0.2 \leq x \leq 0.4$). The *a*-lattice constant is about 3 Å. The approximate formula of both minerals is $[Mg_6Fe_2(OH)_{16}] \cdot [CO_3 \cdot \sim 4H_2O]$. They differ only in the stacking mode of the layers.
2) The type of the laminar calcium aluminates with ordered main layers $[Ca_2Me(III)(OH)_6]^+$, $a_0 \sim 5{,}8$ Å $= \sqrt{3} \cdot 3.35$ Å. The Ca-ions in these layers are ~0.6 Å off the center of the $Ca(OH)_6$-octahedron in direction to an H_2O molecule of the interlayer, such obtaining the coordination number 7.
3) Double layer structures with two kinds of layer ions: chlorites, lithiophorite, koenenite, valerite.

Finally a structure is proposed for the green basic cobalt bromide $[4Co(OH)_2 \langle\!\cdots\!\rangle CoBrOH \cdot nH_2O]$.

Einleitung

Unter den basischen Doppelsalzen von zwei- und dreiwertigen Metallen befindet sich eine große Anzahl von kristallinen Verbindungen, die von FEITKNECHT[1] als *Doppelschichtenstrukturen* bezeichnet wurden und die im folgenden *Doppelschichtstrukturen* genannt werden sollen. Diese Verbindungen sind aus brucitähnlichen Schichten $Me(OH)_2$ – im weiteren Hauptschichten *H* genannt – aufgebaut, zwischen die regelmäßig Zwischenschichten *Z* eingeschoben sind, so daß die Schichtabfolge ···HZHZHZ··· vorliegt. FEITKNECHT[2] hatte für diese Doppelschichtstrukturen das Symbol

$$[H \langle\!\cdots\!\rangle Z]$$

vorgeschlagen, im folgenden wird dafür die einfachere Formulierung $[H] \cdot [Z]$ gewählt, z.B. $[Mg_6Fe_2(OH)_{16}]^{2+} \cdot [CO_3 \cdot 4H_2O]^{2-}$ für das Mineral Pyroaurit.

Die Zwischenschichten sind häufig nicht stöchiometrisch zusammengesetzt; vor allem kann das Kristallwasser leicht und reversibel aus den Zwischenschichten entfernt werden, ohne daß sich die Kristallstruktur wesentlich ändert. Bei einer Röntgenstrukturbestimmung ist besonders der Sachverhalt störend, daß

[1] W. FEITKNECHT, *Z. angew. Chem. 49* (1936) 24.
[2] W. FEITKNECHT, *Helv. Chim. Acta 21* (1938) 766.

die Kristalle oft submikroskopisch klein sind und sich leicht verbiegen lassen. In einigen Fällen liegt darüber hinaus eine unregelmäßige Stapelfolge der Schichten vor, so daß nur bestimmte Reflexgruppen (00*l* und *hk*0) scharf auftreten, während die übrigen Reflexe unscharf werden oder ganz verschwinden.

Zu den angedeuteten Schwierigkeiten bei der Gewinnung geeigneter Röntgendaten kommen häufig noch Unsicherheiten chemischer Natur. So läßt sich oft nicht eindeutig entscheiden, ob es sich bei dem analytisch bestimmten Wassergehalt um Kristallwasser oder um adsorbiertes Wasser handelt. Außerdem kann in den Hauptschichten $Me(OH)_2$ das Verhältnis Me(II) : Me(III) in weiteren Grenzen (~4 : 1 bis 3 : 2) schwanken. Die Feinkörnigkeit vieler Substanzen mit Doppelschichtstruktur steht auch einer genaueren Dichtebestimmung im Wege, ohne die sich aber der Inhalt einer Elementarzelle nicht berechnen läßt.

Alle diese Schwierigkeiten erklären, warum zwischen der Entdeckung und der genaueren Strukturaufklärung der ersten Doppelschichtstrukturen mehr als dreißig Jahre vergangen sind. Die Untersuchungen der letzten Zeit erlauben es aber nun für Doppelschichtstrukturen, die brucitähnliche Schichtionen $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2]^{x+}$ enthalten, ein allgemeines Strukturprinzip aufzustellen. Dagegen ist ein genauer Einblick in den Aufbau des grünen basischen Kobaltbromids [$4\,Co(OH)_2 \langle\!\!\cdots\!\!\rangle CoBr(OH) \cdot aq$] – dieses enthält nur zweiwertige Kationen – bis heute noch nicht gelungen obwohl dies die erste Doppelschichtverbindung ist, über die FEITKNECHT[3] berichtete.

Im folgenden soll kurz auf das allgemeine Strukturprinzip von Doppelschichtverbindungen mit Schichtionen $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2]^{x+}$ eingegangen und danach eine Übersicht über die drei auftretenden Strukturtypen gegeben werden, über:

1. den Pyroaurit-Sjögrenit-Typ
2. den Typ der laminaren Calcium-Aluminate
3. Doppelschichtstrukturen mit zwei Arten von Schichtionen

Die Bedeutung der Wasserstoffbindung für die Existenz von Schichtionen $[Me(OH)_2]^{x+}$

Trotz sehr ähnlicher Schichtstrukturen wird zwischen $Mg(OH)_2$ (Brucit) und $Al(OH)_3$ (Hydrargillit oder Bayerit) keine Mischkristallbildung beobachtet. Bei Untersuchungen im System $MgO–Al_2O_3–H_2O$[4] erhält man unter 120 °C stets ein Gemisch von $Mg(OH)_2$ und $Al(OH)_3$. Bei höheren Temperaturen geht $Al(OH)_3$ in AlOOH über; aber erst über 380 °C entsteht Spinell, $MgAl_2O_4$, die einzige Phase in dem genannten System, die Mg und Al gleichzeitig enthält. Die Nichtmischbarkeit von $Mg(OH)_2$ und $Al(OH)_3$ findet sich sogar in den «Oktaeder-Schichten» der Glimmer wieder: diese sind entweder dioktaedrisch [vom $Al(OH)_3$ abgeleitet] oder trioktaedrisch [vom $Mg(OH)]_2$ abgeleitet).

Um so verwunderlicher ist es nun, daß man trotzdem sehr leicht stabile Mischphasen erhalten lann, wenn man dem System $MgO–Al_2O_3–H_2O$ irgendein Magnesiumsalz zusetzt, z. B. $MgCO_3$[4], $Mg(NO_3)_2$[4] oder $MgCl_2$[5]. Es entstehen dann Verbindungen von der Art des Hydrotalkits, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]^{2+} \cdot [CO_3 \cdot \sim 4\,H_2O]^{2-}$.

Wie läßt sich das erklären? Faßt man das OH-Ion als Pseudohalogenion mit der Ladung -1 auf, so kann es nach der elektrostatischen Valenzregel von PAULING[6] tatsächlich nur an zwei oktaedrisch koordinierte Me^{3+} $\left(\text{Bindungsstärke Me–OH} = \frac{1}{2}\right)$ oder an drei oktaedrisch koordinierte Me^{2+} $\left(\text{Bindungsstärke Me–OH} = \frac{1}{3}\right)$ gebunden sein [wie im $Al(OH)_3$ bzw. $Mg(OH)_2$]. Eine Umgebung eines OH-Ions mit z. B. $2\,Mg + 1\,Al$ würde dagegen eine Ladungskompensation von $\left(2 \cdot \frac{1}{3} + \frac{1}{2}\right) = 1\frac{1}{6}$ erfordern.

Im Gegensatz zu den Halogenionen kann nun ein Hydroxylion tatsächlich Ladungen > 1 kompensieren, wenn nämlich die Stärke der OH-Bindung dafür entsprechend < 1 wird, d.h. wenn das Wasserstoffatom teilweise durch ein anderes, stark elektronegatives Atom X gebunden wird. In einer Wasserstoffbrücke O–H···X liegt genau dieser Sachverhalt vor. Für lineare Wasserstoffbrüken O–H···O[7] erhält man schon bei $d(O\cdots O) = 2{,}81$ Å eine Schwächung δ der O–H-Bindung von $\delta = \frac{1}{6}$ (genauer: die Grenzformel $O^- \cdots H–O^+$ ist bei $d = 2{,}81$ Å zu $\delta = \frac{1}{6}$ am mesomeren Zustand der Wasserstoffbindung beteiligt. $\delta = \frac{1}{3}$ bei ~2,5 Å). Tatsächlich wurden beim Hydrotalkit $[Mg_4Al_2(OH)_{12}]^{2+} \cdot [CO_3 \cdot \sim 3\,H_2O]^{2-}$ Wasserstoffbrücken O–H···O von $d = 2{,}84$ Å Länge gefunden (Tabelle 1).

Beim Vorhandensein von Wasserstoffbrücken lassen sich also Al^{3+}-Ionen in Brucitschichten einbauen. Man erhält dann Schichtionen $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}$, die für sich allein nicht existieren können. Zum Ladungsausgleich sind viel mehr Anionen X^- nötig, die zugleich als Akzeptoren der notwendigen Wasserstoffbrücken O–H···X oder, unter Zwischenschaltung eines H_2O, O–H···OH–H···X fungieren können ($\delta = x/2$). Das gleiche gilt für andere Schichtionen wie $[LiAl_2(OH)_6]^+$. Die Anionen bilden zusammen mit dem Kristallwasser die Zwischenschichten $[xX^- \cdot n\,H_2O]^{x-}$.

In diesen Doppelschichtstrukturen kann Mg durch andere zweiwertige Metalle Me(II), wie Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn und Cd, besetzt werden und Al durch Me(III), wie Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga. Am variabelsten ist aber das Anion X^- der Zwischenschicht: $X^- = Cl^-$, Br^-, J^-,

[3] W. FEITKNECHT und W. LOTMAR, *Z. Kristallogr. 91* (1935) 136.
[4] D.M. ROY, R. ROY und E.F. OSBORN, *Amer. J. Sci. 251* (1953) 337.
[5] H.-H. LOHSE, Habilitationsschrift, Kiel 1963.
[6] L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc. 51* (1929) 1010.
[7] E.R. LIPPENCOTT und R. SCHROEDER, *J. Chem. Physics 23* (1955) 1099.

NO_3^-, ClO_3^-, ClO_4^-, OH^-, JO_3^-, $\frac{1}{2}(CO_3^{2-}$, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, WO_4^{2-}, $CrO_4^{2-})$, $\frac{1}{3}[Fe(CN)_6]^{3-}$ und eine große Anzahl organischer Anionen (z. B. Pikrat).

Die Zwischenschicht kann aber auch selbst ein Schichtion sein. Als die bekannteste Mineralgruppe mit zwei Sorten von Schichtionen seien hier nur die Chlorite genannt, z. B. $[Mg_2Al(OH_6)]^+ \cdot [Mg_3(OH)_2/Si_3AlO_{10}]^-$.

Doppelschichtstrukturen vom Pyroaurit-Sjögrenit-Typ

Sind die Kationen Me^{2+} und Me^{3+} ungefähr gleich groß, wie z. B. Mg^{2+} und Al^{3+}, so können diese innerhalb der brucitähnlichen Hauptschicht statistisch geometrisch äquivalente Oktaederplätze besetzen. Man erhält dann Doppelschichtstrukturen mit nur einem Kation pro Elementarmasche ($a_0 \sim 3{,}1$ Å). Die beiden Typ-Minerale *Pyroaurit* und *Sjögrenit* haben die gleiche Summenformel[16] $[Mg_6Fe_2(OH)_{16}]^{2+} \cdot [CO_3 \cdot \sim 4H_2O]^{2-}$ und unterscheiden sich nur in der Stapelung der Hauptschichten (Abb. 1).

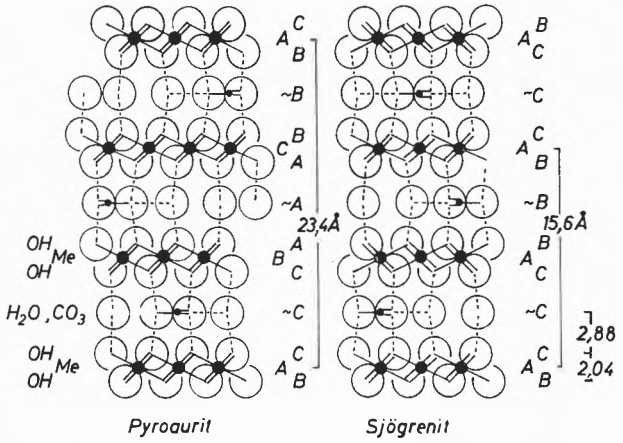


Abb. 1. (110)-Projektionen der Pyroaurit- und der Sjögrenit-Struktur. Die gestrichelten Linien entsprechen Wasserstoffbrücken, die Buchstaben *A*, *B* und *C* den Lagen der drei 3-zähligen Achsen

Bezeichnet man in einer trigonalen Zelle, die Lage der drei 3-zähligen Achsen mit *A*, *B* und *C* ($x, y = 0{,}0$; $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}$ bzw. $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}$), so haben die OH-Gruppen der Hauptschichten im rhomboedrischen Pyroaurit die Schichtabfolge $--BC-CA-AB-BC--$ mit drei Hauptschichten pro Elementarzelle ($c_0 = 3c'$), während der hexagonale Sjögrenit nur zwei Hauptschichten pro Zelle hat ($c_0 = 2c'$) mit der Abfolge $--BC-CB-BC--$ff. Die Sauerstoffatome der Zwischenschicht (H_2O bzw. CO_3) befinden sich in jedem Fall ungefähr in der Mitte der OH-Gruppen zweier benachbarter Hauptschichten[8, 9, 10, 11, 12].

Die Hauptschichten $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2]^{x+}$ sind wie beim Brucit aufgebaut und bestimmen die Größe der Gitterkonstante a_0. Dagegen wird die Dicke c' des Doppelschichtpaketes von der Zusammensetzung der Zwischenschicht $[xX^- \cdot nH_2O]^{x-}$ bestimmt. Die untere Grenze für c' läßt sich mit ungefähr 7,6 Å abschätzen (für die Hauptschicht 4,8 Å wie im Brucit und 2,8 Å für eine einfache Wasserschicht). Für einfache anorganische Anionen wird c' nicht viel größer als 11 Å (vgl. Tabelle 3).

Die Zwischenschichten sind stark ungeordnet und ergeben bei einer Fourier-Synthese nur eine unscharfe, verschmierte Elektronenwolke[8, 9, 10]. Immerhin läßt sich aber erkennen, daß die Sauerstoffatome der Zwischenschicht ~0,5 Å von der Verbindungslinie der direkt benachbarten OH-Gruppen entfernt sind. Durch dieses Herausrücken geht der bei idealer Lage gestreckte und daher unwahrscheinliche Winkel $OH-H_2O-OH$ auf ungefähr 160° zurück. Entsprechend der Formel $[Mg_6Fe_2(OH)_{16}] \cdot [CO_3 \cdot 4H_2O]$ kommen auf 16 Elementarmaschen der Zwischenschicht ungefähr $8H_2O$ und $2CO_3$, 2 von 16 Elementarmaschen bleiben unbesetzt (Abb. 2, Nachrechnungen[12] sprechen für $9H_2O + 2CO_3 + 1$ Leerstelle). Das Herausrücken der Sauerstoffatome kann entweder in 3[9] (in Abb. 2 angenommen) oder in 6[8, 10, 11, 12] möglichen Richtungen erfolgen. Jedes O der Zwischenschicht ist Akzeptor zweier Wasserstoffbindungen, die von den OH-Gruppen der Hauptschichten ausgehen (Abb. 1). Innerhalb der Zwischenschicht treten weitere Wasserstoffbrücken von den H_2O-Molekülen zu den CO_3-Gruppen auf.

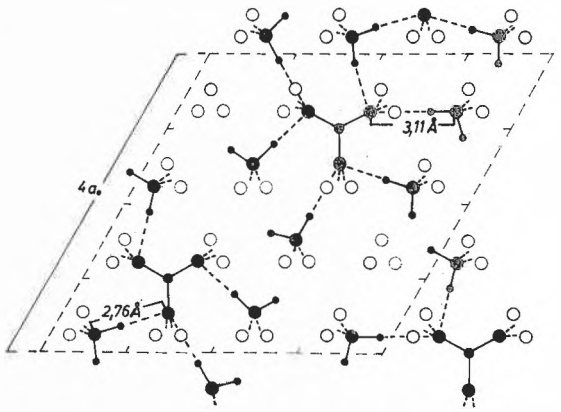


Abb. 2. Mögliche Verteilung von acht Wassermolekülen und zwei CO_3-Gruppen auf $4 \cdot 4 = 16$ Elementarmaschen einer Sjögrenit-Zwischenschicht. Die leeren Kreise entsprechen anderen möglichen Lagen für die Sauerstoffatome, die gestrichelten Linien Wasserstoffbindungen

Die Potentialschwelle zwischen den verschiedenen Lagen ist sicherlich so flach, daß die Atome der Zwischenschicht leicht ihre Plätze wechseln können. So findet man eine große Mobilität des Kristallwassers. Dieses kann sehr leicht und reversibel durch einfaches Erwärmen bis 200 °C aus den Pyroaurit- bzw. Sjögrenit-Kri-

[8] R. Allmann und H.-H. Lohse, *Neues Jb. Min. Mh. 1966*, 161.
[9] L. Ingram und H. F. W. Taylor, *Mineral. Mag. 36* (1967) 465.
[10] R. Allmann, *Acta Crystallogr. B 24* (1968) 972.
[11] R. Allmann und H. P. Jepsen, *Neues Jb. Min. Mh. 1969*, 544–51.
[12] R. Allmann, *Neues Jb. Min. Mh. 1969*, 522–8.

Tabelle 1. Vergleich einiger physikalischer und kristallographischer Daten von Pyroaurit, Sjögrenit (beide $[Mg_6Fe_2(OH)_{16}] \cdot [CO_3 \cdot \sim 4{,}5\,H_2O]$) und Hydrotalkit von Vĕžná ($[Mg_4Al_2(OH)_{12}] \cdot [CO_3 \cdot 3\,H_2O]$)

	Pyroaurit[10,12]	Sjögrenit[8,12]	Hydrotalkit[11]
Raumgruppe	$R\bar{3}m$	$P6_3/mmc$	$R\bar{3}m$
a_0 [Å]	3,11	3,11	3,05
c_0 [Å]	23,41 = $3c'$	15,61 = $2c'$	22,81 = $3c'$
c' [Å]	7,803	7,805	7,603
Z (Mol/Zelle)	3/8 = 3Me	2/8 = 2Me	1/2 = 3Me
D_m [g · cm^{-3}]	2,13 2,14[16]	2,11	2,09
D_x [g · cm^{-3}]	2,10 ($4H_2O$) 2,16 ($5H_2O$)	2,10 ($4H_2O$)	2,03 ($2H_2O$) 2,11 ($3H_2O$)
n_0	1,564[16]	1,573[16]	1,523 bis 1,531[17]
n_E	1,543[16]	1,550[16]	1,519 bis 1,529[17]
Δ	−0,021[16]	−0,023[16]	−0,002 bis (−0,004)[17]
Atomabstände [Å]			
Me—OH ($6x$)	2,065	2,06	2,03
OH—OH	2,72 3,11	2,72 3,11	2,67 3,05 ($= a_0$)
OH—H_2O bzw. OH—CO_3	2,93	2,92	2,84
H_2O—CO_3 (innerhalb Zw)	2,76 bis 3,11	2,76 bis 3,11	2,71 bis 3,05
∢ OH—H_2O—OH	158°	160°	160°
Schichtabstände [Å]			
OH—OH	2,04	2,04	2,00
OH—Z	2,88	2,88	2,80

stallen entfernt werden[13], ohne daß die Kristallstruktur zusammenbricht, d.h. es handelt sich um zeolithisches Wasser. Bei einem synthetischen «Hydrotalkit», $\sim[Mg_6Al_2(OH)_{16}] \cdot [CO_3 \cdot 4\,H_2O]$, konnte das Kristallwasser (∼12 Gew.-%) ebenfalls durch Erwärmen auf 200 °C vollständig ausgetrieben werden[14]. Bei 100 °C war bereits ein Drittel des Kristallwassers entwichen, d.h. bei einer chemischen Analyse sollten solche Verbindungen nicht bei 100 °C vorgetrocknet werden. Über 200 °C beginnt die Dehydroxylation und der Austrieb von CO_2.

Da sich die beiden Modifikationen erst in der Anordnung der zweitnächsten und zum Teil auch erst der drittnächsten Nachbarn unterscheiden, sind ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften so ähnlich (Tabelle 1), daß die Existenz zweier Modifikationen erst mit Hilfe der Röntgenbeugung erkannt wurde[15,16]. Sogar in den Röntgendiagrammen ist ein Teil der Reflexe identisch, nämlich alle Reflexe mit $h-k = 3n$. Beide Modifikationen kommen oft miteinander verwachsen vor, (z.B. in Langban, Schweden). Dabei scheint es, daß Sjögrenit die Hochtemperaturform und der später kristallisierende Pyroaurit die Tieftemperaturform ist[10]. Dafür spricht auch, daß bei Fällungsreaktionen bei Zimmertemperatur stets Doppelschichtverbindungen vom Pyroaurit-Typ entstehen.

Im Gegensatz zu Brucit und Hydrargillit (für beide $\Delta = +0{,}021$) ist die Lichtdoppelbrechung bei Pyroaurit und Sjögrenit negativ. Dafür ist vor allem die starke optische Anisotropie der flach liegenden CO_3-Gruppen verantwortlich. Warum die Doppelbrechung beim Hydrotalkit von Vezna geringer ist, läßt sich schlecht abschätzen.

Es soll an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß das Verhältnis Me(II) : Me(II) nicht durch die Struktur festgelegt ist und in einem weiten Bereich von 4 : 1 ($x = 0{,}2$) bis 3 : 2 ($x = 0{,}4$) schwanken kann. Frondel[16] hat zwar für alle Mineralien der Pyroaurit-Sjögrenit-Gruppe dieses Verhältnis auf 3 : 1 ($x = 0{,}25$) festgesetzt und die Gitterkonstanten verdoppelt. In diesem Falle könnten sich Mg und Fe geordnet in der Hauptschicht verteilen. Durch Einkristalluntersuchungen läßt sich diese Verdoppelung der Gitterkonstanten aber nicht bestätigen. Außerdem wurden inzwischen auch Mineralanalysen bekannt, die vom Verhältnis 3 : 1 abweichen (siehe Hydrotalkit, Tabelle 1, $x = 0{,}33$). Selbst aus den Analysen von Frondel[16] ergeben sich x-Werte zwischen 0,234 und 0,296 (0,282 nach[13]).

In den Tabellen 2 und 3 sind die bisher bekannten Doppelschichtverbindungen vom Pyroaurit-Sjögrenit-Typ zusammengestellt. Zuerst werden die Minerale aufgezählt, danach die synthetischen Verbindungen dieses Typs, soweit diese zwei- und dreiwertige Metalle gleich-

[13] P.G. Rouxhet und H.F.W. Taylor, *Chimia 23* (1969) 480–5.
[14] G.J. Ross und H. Kodama, *Amer. Mineral. 52* (1967) 1036.
[15] G. Aminoff und B. Broome, *Handl. Kungl. Sven. Vetensk. Akad. 9* (1930) 3, Nr. 5, 23.
[16] C.F. Frondel, *Amer. Mineral. 26* (1951) 295.
[17] P. Černý, *Casopis Maravkeho Musea, Vĕdy Přirodni 48* (1963) 23.

Tabelle 2. Doppelschicht-Minerale $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2] \cdot [xX \cdot nH_2O]$

a) *Pyroaurit-Typ* ($Z = 3$, $c_0 = 3c'$)

Name	Me(II)	Me(III)	x	X	n	a_0 (Å)	c_0 (Å)	c' (Å)
Hydrotalkit[16,11,17]	Mg	Al	0,25	$\frac{1}{2}CO_3$	0,5	3,07	23,12	7,71
Hydrotalkit[9,10,12]	Mg	Al	0,33	$\frac{1}{2}CO_3$	0,33	3,05	22,81	7,60
Pyroaurit	Mg	Fe	0,25	$\frac{1}{2}CO_3$	0,5	3,11	23,41	7,80
Stichtit[16]	Mg	Cr	0,25	$\frac{1}{2}CO_3$	0,5	3,10	23,24	7,75
Revesit[18]	Ni	Fe	0,25	$\frac{1}{2}CO_3$	?	?	?	?
Eardleyit[19]	Ni, Zn	Al	0,25	$\frac{1}{2}CO_3$	0,5	?	?	?
Unbenannt[20]	Mg	Ni, Fe	0,25	OH	?	3,07	22,74	7,58
Unbenannt[21]	Mg	Ni, Fe	0,25	OH	?	3,12	23,19 (23,79)[22]	7,73 (7,93)[22]
Iowait[23,24]	Mg	Fe	0,20	Cl	0,6	3,12	24,25	8,08
UI[25] (aus Koenenit)	Mg	Al	0,3	Cl	?	3,06	22,8	7,6

b) *Sjögrenit-Typ* ($Z = 2$, $c_0 = 2c'$)

Manasseit[16]	Mg	Al	0,25	$\frac{1}{2}CO_3$	0,5	3,07	15,37	7,69
Sjögrenit[8,9,12]	Mg	Fe	0,25	$\frac{1}{2}CO_3$	0,5	3,11	15,61	7,81
Barbertonit[16]	Mg	Cr	0,25	$\frac{1}{2}CO_3$	0,5	3,09	15.55	7,78
UI[8] (aus Koenenit)	Mg	Al	0,36	Cl	0,6	3,06	15,6	7,8

zeitig enthalten. Alle Angaben beziehen sich auf die Formel

$$[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2]^{x+} \cdot [xX \cdot nH_2O]^{x-}$$

Die angegebenen Werte für x sind die von den Autoren angenommenen Idealwerte. Synthetische Verbindungen, die sich eindeutig dem Sjögrenit-Typ zuordnen lassen, wurden noch nicht gefunden. Bei einigen Substanzen aus Tabelle 3 ist auch die Zuordnung zum rhomboedrischen Pyroaurit-Typ zweifelhaft, da sich nur 00*l*- und *hk*0-Reflexe beobachten ließen. In allen Fällen läßt sich aus den Pulverdiagrammen aber c' (= *d*-Wert der ersten Linie) und a_0 ablesen [= doppelter *d*-Wert der (110)-Linie bei 1,5 Å, meist stärkere Doppellinie (110) + (113)]. Die Basisreflexe 00*l* eines Pulverdiagramms genügen schon, um mit Hilfe einer eindimensionalen Fourier-Synthese $\varrho(z)$ Auskunft über die wichtigsten Strukturdaten zu erhalten[8,11] (die x- und y-Koordinaten der meisten Atome sind durch die Symmetrie fixiert).

Synthetischer Hydrotalkit[14],

$$\sim[Mg_6Al_2(OH)_{16}] \cdot [CO_3 \cdot 4H_2O],$$

wurde durch Dialyse aus dem entsprechenden Chlorid hergestellt (1 Monat bei 60 °C in destilliertem Wasser). Die CO_3-Gruppen wanderten erst bei der Dialyse ein und stammen aus dem CO_2 der Luft. Aus diesem Grunde sind die Formeln der Doppelhydroxide (X = OH) in Tabelle 3 mit Vorsicht zu betrachten, soweit die Synthesen nicht ausdrücklich unter CO_2-Ausschluß erfolgten. Es scheint, daß die CO_3-Gruppe besonders fest in Doppelschichtverbindungen eingebaut wird und diese dadurch stabilisiert.

Einige Autoren benutzen Formeln wie $4Ni(OH)_2 \cdot NiOOH \cdot xH_2O$[37] oder $4Mg(OH)_2 \cdot FeOCl \cdot xH_2O$[23]. Nach diesen Formeln müßten also in der Zwischenschicht O^{2-}-Ionen neben Wassermolekülen vorkommen. Das erscheint sehr unwahrscheinlich, da das Gleichgewicht

$$O^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2(OH)^-$$

bei normaler Temperatur fast völlig auf der rechten Seite liegt. Die obigen Formeln sollten daher besser so geschrieben werden: $4Ni(OH)_2 \cdot Ni(OH)_3 \cdot (x-1)H_2O$ bzw. $4Mg(OH)_2 \cdot Fe(OH)_2Cl \cdot (x-1)H_2O$ (s. Tabellen 2, 3).

Die Infrarotspektren der Doppelschichtverbindungen vom Pyroaurit-Typ sind sich sehr ähnlich[13,14,38]. Die OH-Valenzbande des «Hydrotalkits»[14] bei 3480 cm^{-1} (bzw. des Pyroaurits[13] bei 3450 cm^{-1}) entspricht nach[7] einer Wasserstoffbrücke mit $O \cdots O = 2{,}9$ Å. Das stimmt gut mit dem gefundenen Wert von 2,92 Å überein, der beim Pyroaurit gefunden wurde (Tabelle 1). Eine Schulter bei 3000 cm^{-1} («Hydrotalkit») bzw. 3100 bis 3200 cm^{-1} (Pyroaurit) läßt sich den H_2O-Streckschwingungen zuschreiben und entspricht einem $O \cdots O$-Abstand von 2,7 bzw. 2,75 Å. Dieser Abstand kann den Wasserstoffbrücken $H_2O \cdots CO_3$ innerhalb der Zwischenschicht zugeordnet werden (Abb. 1, Abb. 2: 2,76 Å). Die übrigen Banden zwischen 1700 und 1300 cm^{-1} gehören zu den CO_3-Valenzschwingungen. Beim Iowait[23], liegt die OH-Bande bei 3,0 μ (3330 cm^{-1}); weitere Banden fehlen.

[18] J. White, E. P. Henderson und B. Mason, *Proceedings of the* IMA *Meeting, Cambridge 1966.*
[19] B. J. Anderson und J. A. Whelan, *Amer. Mineral. 47* (1962) 807.
[20] J. L. Jambor und R. W. Boyle, *Canad. Mineral. 8* (1964) 116.
[21] D. M. Lapham, *Amer. Mineral. 50* (1965) 1708.
[22] S. C. Lea und A. L. Mackay, *Notice 148* (1967) Mineralogical Society London, abstract (g).
[23] D. W. Kohls und J. L. Rodda, *Amer. Mineral. 52* (1967) 1261.
[24] R. Allmann und J. D. H. Donnay, *Amer. Mineral. 54* (1969) 296.
[25] W. Berdesinski, *Neues Jb. Min. Abh. 84* (1952) 147.

Tabelle 3. Synthetische Doppelverbindungen $[Me(II)_{1-x}Me(III)_x(OH)_2] \cdot [xX \cdot nH_2O]$ vom Pyroaurit-Typ (Angaben vor 1948 in kX)

Me(II)	Me(III)	x	X	n	a_0 [Å]	c_0 [Å]	c' [Å]
Mg	Al	0,25	$\frac{1}{2}CO_3$	0,5	3,05	23,20	7,70[4]
Mg	Al	0,25	NO_3	0,25	3,26	23,91	7,97[4]
Mg	Al	0,25	$\frac{1}{2}CO_3$	0,5	3,06	23,61	7,87[14,26]
Mg	Al	0,25	$\frac{1}{2}CO_3$	0	3,05	19,9	6,63[14,26]
Mg	Al	0,2 bis 0,4	Cl	0,6 bis 0,2	3,06	?	8,10 bis 7,71[6]
Mg	Al	0,4	Cl	0 (?)	3,06	25,38 bis 22,68	8,46 bis 7,65[25]
Mg	Al	0,2 bis 0,25	(Cl, OH)	0 bis 0,17	3,09	23,7	7,9[27]
Mg	Al	0,2 bis 0,4	OH (?)	?	3,09	23,7	7,90[28]
Mg	Al	0,2	OH	?	3,06	(23,85)	7,95[29]
Mg	Al	0,3	OH	?	3,04	(22,89)	7,63[29]
Mg	Mn	0,4	OH (?)	?	3,07	23,4	7,8[10]
Mg	Fe	0,2	OH (?)	?	3,13	23,5	7,83[30]
Zn	Al	0,2	OH	?	3,10	23,4	7,8[30]
Zn	Al	0,2 bis 0,8 (?)	(OH, Cl)	?	3,04 bis 3,08	22,2 bis 23,4	7,4 bis 7,8[31]
Zn	Al	0,33 bis 0,44	(OH, Br)	?	3,06 bis 3,10	23,1 bis 24,3	7,7 bis 8,1[31]
Zn	Al	0,2	NO_3	?	3,08	?	9,04[31]
Zn	Al	0,45	($\frac{1}{2}SO_4$, OH)	0	3,04	?	8,68[31]
Zn	Al	0,4	($\frac{1}{2}SO_4$, OH)	?	3,09 (a')	?	11,06[31]
Mn	Al	0,4	OH	?	3,18	?	7,65[30]
Mn	Al	0,34	OH	?	3,19	?	~7,9[32]
Mn	Al	0,34 bis 0,5	Cl	?	3,19	?	~7,9[32]
Mn	Mn	0,5	OH	OH	3,20	?	7,7[30]
Mn	Fe	0,5	OH	?	3,20		7,9[30]
Fe	Fe	0,2	Cl	?	3,22	24,0	8,0[33]
Fe	Fe	0,2	Cl	?	3,20	24,21	8,07[34]
Fe	Fe	0,33	$\frac{1}{2}CO_3$	0,5	3,17 (a' ?)	22,8	7,60[35]
Fe	Fe	?	Cl	?	3,17	23,3	7,76[35]
Fe	Fe	?	$\frac{1}{2}CO_3$, Cl	?	3,19	22,1	7,57[35]
Co	Al	0,2	OH	?	3,12	23,7	7,9[30]
Co	Fe	~0,4	OH	?	3,10	23,1	7,7[30]
Co	Co	0,2	OH	?	3,07	23,4	7,8[30]
Co	Co	0,2	Cl	?	3,08	23,7	7,9[33]
Co	Co	0,2	Br	?	3,08	23,7	7,9[33]
Co	Co	0,2	NO_3	?	3,06	23,7	7,9[33]
Co	Co	0,22	NO_3	0	3,12	?	8,05[36]
Ni	Al	0,2	OH	?	3,05	?	7,8[36]
Ni	Ni	0,14 bis 0,44	OH	0,96 bis 0,31	3,07	23,2 bis 23,9	7,73 bis 7,97[37]
Ni	Ni	0,2	Br	?	3,05	24,3	8,1[37]

Der Typ der laminaren Calcium-Aluminate

Unterscheiden sich Me^{2+} und Me^{3+} stärker in ihrer Größe, wie z. B. Ca und Al, so nehmen die verschiedenen Kationen anders als bei Pyroaurit-Sjögrenit geometrisch verschiedene Plätze ein. Eine Elementarmasche der Hauptschicht enthält dann zwangsläufig mehrere Kationen. Die größte Gruppe dieser Verbindungen bilden die plättchenförmigen Ca–Al-Hydroxidsalze mit Hauptschichten der Zusammensetzung $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ und drei Kationen pro Elementarmasche ($a_0 \sim 5{,}8$ Å $= \sqrt{3} \cdot 3{,}35$ Å, vgl. Tabelle 4). Al kann darin durch Fe ($a_0 \sim 5{,}7$ bis 5,9 Å), Cr ($a_0 \sim 5{,}8$ bis 5,9 Å) oder Ga ($a_0 = 5{,}84$ Å) ersetzt werden[39]. Ein Ersatz von Ca^{2+} durch andere Kationen Me^{2+} wurde bei diesen Strukturen noch nicht beobachtet (abgesehen von einigen nicht stöchiometrischen Cd-Verbindungen[40]).

Calcium-Aluminate und Calcium-Aluminium-Hydroxidsalze bilden sich beim Abbinden von Zement in Anwesenheit von Calciumsalzen (z. B. Gips) und wurden deshalb von verschiedenen Autoren untersucht. Feitknecht und Buser[41, 42] unterscheiden dabei nadelförmige Verbindungen $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaX_2 \cdot mH_2O$ (z. B. Ettringit mit $X_2 = SO_4$ und $m = 32$) und plättchen-

[26] R. Allmann, *Amer. Mineral. 53* (1968) 1057.
[27] W. Feitknecht und F. Held, *Helv. Chim. Acta 27* (1944) 1495.
[28] W. Feitknecht und M. Gerber, *Helv. Chim. Acta 25* (1942) 131.
[29] M. M. Mortland und M. C. Gastuche, *C. R. Acad. Sci. Franc. 255* (1962) 2131.
[30] W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta 25* (1942) 555.
[31] F. Siegfried, Dissertation, Bern 1955.
[32] E. Ribi, Dissertation, Bern 1948.
[33] W. Feitknecht, *Fortschr. Chem. Forsch. 2* (1953) 670.
[34] J. D. Bernal, D. R. Dasgupta und A. L. Mackay, *Clay Minerals Bull. 4* (1959) 15.
[35] P. P. Stampfl, *Corros. Sci. 9* (1969) 185; Disseration, Stuttgart 1968.
[36] W. Feitknecht, *Kolloid-Z. 92* (1940) 257 und *93* (1940) 66.
[37] O. Glemser und J. Einerhand, *Z. anorg. allg. Chem. 261* (1950) 26 und 43.
[38] F. A. Mumpton, H. W. Jaffe und C. S. Thompson, *Amer. Mineral. 50* (1965) 1893.
[39] H. J. Kuzel, *Zement, Kalk, Gips 57* (1968) 493.
[40] R. Amann, Dissertation, Bern 1953.
[41] W. Feitknecht und H. W. Buser, *Helv. Chim. Acta 32* (1949) 2289.
[42] W. Feitknecht und H. W. Buser, *Helv. Chim. Acta 34* (1951) 128; auch *Chimia 4* (1951) 261.

förmige (laminare) Hydroxidsalze $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaX_2 \cdot mH_2O$. Hier interessieren nur die letzteren, da diese eine Doppelschichtstruktur $[Ca_2Al(OH)_6]^+ \cdot [x \cdot nH_2O]^-$ besitzen $[n = (m - 6)/2]$.

Legt man den Schwerpunkt der Betrachtung auf die $[Al(OH)_6]^{3-}$-Gruppen (Abb. 3), so kann man das Ca—Al-Doppelhydroxid auch als Ca-Aluminat bezeichnen. Diese Aluminate werden meist durch einen teilweisen Ersatz der OH-Gruppen der Zwischenschicht durch 1/2 CO_3 stabilisiert. Das bisher einzige Mineral aus der Gruppe der laminaren Ca—Al-Hydroxidsalze ist der Hydrocalumit[43, 44], $[Ca_{16}Al_8(OH)_{48}] \cdot [(OH)_6 \cdot CO_3 \cdot 21\,H_2O]$ (monoklin pseudohexagonal mit $a' = 5{,}7$ Å, $c' = 7{,}8$ Å).

Alle Kristalle dieses Typs sind hexagonal oder pseudohexagonal. a_0 liegt meist bei 5,75 Å und beträgt damit ungefähr das $\sqrt{3}$-fache des a_0-Wertes der $Ca(OH)_2$-Struktur ($a_0 = 3{,}59$; $5{,}75 = \sqrt{3} \cdot 3{,}32$). c' schwankt je nach dem Anion X und dem Wassergehalt zwischen 6,9 und 12,7 Å. Die hexagonalen Kristalle haben fast immer rhomboedrische Raumgruppen mit $c_0 = 3{,}6$ oder $12 \cdot c'$. Die monoklinen, pseudohexagonalen Kristalle enthalten meist zwei Doppelschichtpakete pro Zelle ($c_0 = 2 \cdot c'/\cos\beta$).

Neuere Strukturuntersuchungen am $[Ca_2Al(OH)]_6 \cdot [OH \cdot 3\,H_2O]$[44] und am $[Ca_2Al(OH)_6] \cdot [\frac{1}{2}SO_4 \cdot 3\,H_2O]$[45] zeigen übereinstimmend, daß sowohl Al^{3+} als auch Ca^{2+} in der Hauptschicht untergebracht sind, daß aber die Ca-Ionen um ~0,57 Å aus ihrem Oktaedermittelpunkt herausgerückt sind (Abbildungen 3 und 4). Dadurch vergrößert sich der Ca—Ca-Abstand von 3,32 auf 3,51 Å. Die Al-Ionen sitzen auf $\bar{3}$-Punktlagen in $z = 0$ und bilden daher ziemlich regelmäßige $Al(OH)_6$-Oktaeder (Al—OH = 1,91 Å, OH—OH = 2,57 und 2,82 Å, Al—Ca = 3,38 Å).

Die Hauptschichten $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ (Abb. 3) lassen sich deswegen sowohl als etwas deformierte brucitähnliche Schichten beschreiben, als auch als eine Schicht von Aluminat-Ionen $[Al(OH)_6]^{3-}$, in deren Lücken Ca-Ionen eingebaut sind. Die Umgebung der Ca-Ionen ist nicht mehr oktaedrisch (Abb. 4). Die beiden OH-Dreiecke über- und unterhalb eines Ca-Ions sind verschieden groß (OH—OH = 3,28 bzw. 4,00 Å), und das Calciumion ist

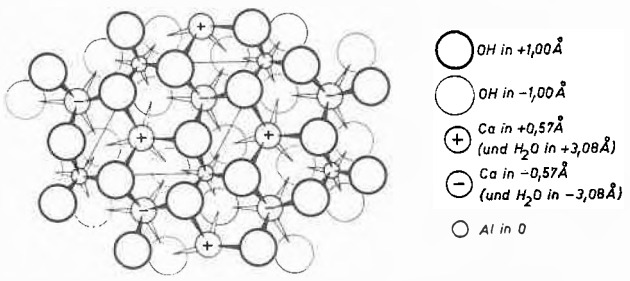


Abb. 3. (001)-Projektion einer $[Ca_2Al(OH)_6]$-Schicht

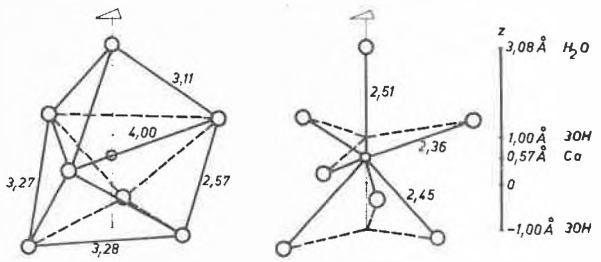


Abb. 4. Koordinationspolyeder der Ca-Ionen in den laminaren Ca—Al-Hydroxidsalzen. Links: Polyederkanten O···O; rechts: Ca—O-Abstände

um 0,57 Å in Richtung auf das größere Dreieck aus $z = 0$ herausgerückt und nähert sich einem H_2O der Zwischenschicht auf 2,51 Å. Die Koordinationszahl von Ca^{2+} erhöht sich dadurch auf 7, und die Überschußladung der Hauptschicht braucht nur noch zum Teil durch Wasserstoffbrücken zwischen Haupt- und Zwischenschicht kompensiert zu werden.

Schätzt man die Bindungsstärke BS der Ca—O-Bindungen mit der Formel $BS(Ca{-}O) = \frac{2}{7} \cdot \frac{3{,}25 - d}{0{,}83}$[46] ab, so betragen diese für die drei verschiedenen Abstände $BS = 0{,}31$ ($d = 2{,}36$ Å), 0,27 ($d = 2{,}45$ Å) und 0,25 ($d = 2{,}51$ Å). Weiterhin ist BS (Al—OH) = 0,5. Die OH-Gruppen haben also innerhalb der Hauptschicht statt 1,17 nur eine Ladung von 1,08 (= 0,50 + 0,31 + 0,27) zu kompensieren. Dafür genügen nach[7] schon relativ schwache Wasserstoffbrücken OH···O (Zwischenschicht) mit $d(O \cdots O) \sim 3{,}1$ Å (gefunden $OH \cdots OSO_3 = 2{,}90$ bzw. 2,92 Å für 50% der OH-Gruppen). Die restliche Überschußladung der Hauptschicht wird direkt vom Ca über das Wassermolekül der Zwischenschicht durch mittelstarke Wasserstoffbrücken auf die Anionen der Zwischenschicht übertragen (z.B. $H_2O \cdots OSO_3 = 2{,}73$ Å[45].)

Die Wasserstoffmoleküle der Zwischenschicht sind wie bei Pyroaurit-Sjögrenit nicht strukturnotwendig. Durch Erhitzen von $4\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13\,H_2O$[47] $= [Ca_2Al(OH)]_6 \cdot [OH \cdot 3\,H_2O]$[44] auf 150 °C kann das Kristallwasser bereits vollständig, aber reversibel entfernt werden. Nur c_0 verringert sich dabei ein wenig. Eins der drei Wassermoleküle wird schon bei 50 °C abgegeben. Die beiden anderen werden für die 7er-Koordination des Calciums gebraucht und werden deshalb bis ~100 °C festgehalten. Beim Erhitzen über 150 °C beginnt die Zersetzung der OH-Gruppen und die Bildung einer wasserärmeren Phase ohne Doppelschichtstruktur $[4\,CaO \cdot 3\,Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ neben $Ca(OH)_2]$[47].

Die Stapelung der Hauptschichten hängt von der Dicke der Zwischenschichten ab. Enthalten diese nicht zu große Anionen, wie OH^- oder Cl^-, oder flache Anionenkomplexe, wie CO_3^{2-}, so können sich wie in Pyroaurit-Sjögrenit Wasserstoffbindungen von einem Anion

[43] C. E. Tilley, H. D. Megaw und M. H. Hey, *Mineral. Mag. 23* (1934) 607.
[44] S. J. Ahmed und H. F. W. Taylor, *Nature 215* (1967) 622.
[45] R. Allmann, *Neues Jb. Min. Mh. 1968*, 140.
[46] G. Donnay und R. Allmann, *Amer. Mineralog. 1970*, im Druck.
[47] F. G. Butler, L. S. Dent Glasser und H. F. W. Taylor, *J. Amer. Ceram. Soc. 42* (1959) 121.

Tabelle 4. Vergleich der Gitterkonstanten und z-Koordinaten von sechs verschiedenen Verbindungen vom Typ der laminaren Calcium-Aluminate

Formel		$3CaO$ [44] $\cdot Al_2O_3$ $\cdot Ca(OH)_2$ $\cdot 12H_2O$	$3CaO$ [45] $\cdot Al_2O_3$ $\cdot CaSO_4$ $\cdot 12H_2O$	$3CaO$ [48] $\cdot Al_2O_3$ $\cdot CaJ_2$ $\cdot 10H_2O$	$3CaO$ [48] $\cdot Al_2O_3$ $\cdot CaBr_2$ $\cdot 10H_2O$	α-$3CaO$ [48] $\cdot Al_2O_3$ $\cdot CaCl_2$ $\cdot 10H_2O$	$3CaO$ [48] $\cdot Ga_2O_3$ $\cdot CaBr_2$ $\cdot 10H_2O$
oder		$[Ca_2Al(OH)_6]$ $\cdot [OH \cdot 3H_2O]$	$[Ca_2Al(OH)_6]$ $\cdot [\frac{1}{2}SO_4 \cdot 3H_2O]$	$[Ca_2Al(OH)_6]$ $\cdot [J \cdot 2H_2O]$	$[Ca_2Al(OH)_6]$ $\cdot [Br \cdot 2H_2O]$	$[Ca_2Al(OH)_6]$ $\cdot [Cl \cdot 2H_2O]$	$[Ca_2Ga(OH)_6]$ $\cdot [Br \cdot 2H_2O]$
Raumgruppe		$R\bar{3}c$	$R\bar{3}$	$R\bar{3}$	$R\bar{3}c$	$C2/c$	$R\bar{3}$
a_0		5,73	5,76	5,77	5,76	$9{,}96 = \sqrt{3} \cdot 5{,}75$	5,84
c_0		47,16	26,79	26,57	49,06	16,84	24,39
b_0		–	–	–	–	5,74	–
β		–	–	–	–	110,5°	–
c'		7,86	8,93	8,86	8,18	7,90	8,13
z(Al)	in Å	0	0	0	0	0	0
z(Ca)		0,57	0,57	0,57	0,63	0,63	0,55
z(OH)		1,01	0,99	1,00	0,99	1,00	1,00
$z(H_2O)$		3,12	3,08	3,00	3,02	3,05	3,08
z(X)		3,93	3,23 / 3,83	4,43	4,09	3,95	4,06

gleichzeitig zu den OH-Gruppen beider benachbarter Hauptschichten ausbilden. Nimmt man für die OH-Gruppen statt $x : y = 0{,}25$; — 0,05 die idealen Parameter $1/3 : 0$ an, so kann man zur Beschreibung der OH-Lagen auf die Unterzelle mit $a' = 3{,}23$ Å übergehen ($a_0 = \sqrt{3} \cdot a'$). Für dünnere Zwischenschichten ergibt sich dann in dieser Unterzelle die OH-Abfolge $--BC-CB-BC-CB-BC-CB--$ (wie bei Sjögrenit). Für die wahre Zelle ist das nur in den Raumgruppen $R\bar{3}c$, $R3c$ und $R32$ möglich ($c_0 = 6c'$, vgl. 1. und 4. Verbindung in Tabelle 4). Das monokline α-$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot lOH_2O$ (Tabelle 4) nimmt über 28 ± 2 °C ebenfalls die Raumgruppe $R3c$ an [48].

Ist die Zwischenschicht dicker, wie z. B. bei $[\frac{1}{2}SO_4 \cdot 3H_2O]^-$ oder bei $[J \cdot 2H_2O]^-$ (s. Tabelle 4) so wird die raumsparendere Schichtabfolge $--CB-CB-CB--$ bevorzugt, die in den Raumgruppen $R\bar{3}$ oder $R3$ verwirklicht werden kann ($c_0 = 3c'$, Abb. 5).

Trotz der verschiedenen Stapelung sind die Abmessungen der Hauptschicht $[Ca_2Me(III)(OH)_6]^+$ einschließlich der beiden H_2O, die zur Ausbildung der 7er-

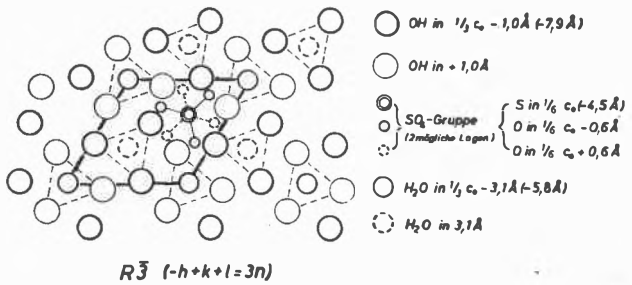


Abb. 5. Stapelung der $[Ca_2Al(OH)_6]$-Schichten in Raumgruppe $R\bar{3}$ (001-Projektion). Die Dreiecke geben die der Zwischenschicht in $z = 1/6$ zugewandten Basen der $Al(OH)_6$-Oktaeder an. Die zu den Ca-Koordinationspolyedern der jeweils anderen Hauptschicht gehörenden Wassermoleküle liegen gerade über bzw. unter diesen Dreiecken

[48] H. J. Kuzel, persönliche Mitteilung 1968.

Koordination der Ca-Ionen benötigt werden, ziemlich konstant. Dies ist gut in Tabelle 4 zu erkennen, in der die absoluten z-Koordinaten von sechs Verbindungen verglichen werden. Für die beiden ersten liegt eine vollständige Strukturbestimmung vor, die z-Werte der vier anderen wurden aus den Basisreflexen $00l$ berechnet [48].

Die Zwischenschichten sind geordneter als bei Pyroaurit-Sjögrenit. Schichten $[X^- \cdot 2H_2O]$ sind völlig geordnet. Bei $[OH \cdot 3H_2O]^-$ konnte die Lage des dritten Kristallwassers noch nicht bestimmt werden [44]. Bei $[\frac{1}{2}SO_4 \cdot 3H_2O]^-$ kommt die SO_4-Gruppe statistisch nur in jeder zweiten Elementarmasche vor und nimmt dann jeweils eine von zwei möglichen Lagen an (Abb. 5). Zwei Wassermoleküle liegen fest, die restlichen gehen paarweise in die nicht von SO_4 besetzten Elementarmaschen.

Außer dem Hydrocalumit [43] und dem α-$[Ca_2Al(OH)_6] \cdot [Cl \cdot 2H_2O]$ [48] sind alle bisher gefundenen Verbindungen vom Typ des laminaren Calcium-Aluminats hexagonal. Für alle ist a_0 ziemlich konstant (5,72 bis 5,95 Å), c' schwankt zwischen 6,9 Å bei wasserfreien Verbindungen (ein Fall [51] mit $c' = 5{,}66$ Å) und 10,95 Å für $X = ClO$ [41]. Für organische Anionen wurden noch größere c'-Werte berichtet (z. B. Pikrat [42], $c' = 12{,}7$ Å). Über folgende Verbindungen wurde bisher in der Literatur berichtet:

1) $Me(III) = Al$: $X = OH$ ($n = 3$, 2.5, 0 [51]; 6, 3 (β), 3 (α), 2, 0 [52]; 3 (α), 3 (β), 0 [47]; 3 [53]); $X = (Cl, OH)$ ($n = 0$ [53]); $X = (OH, \frac{1}{2}CO_3)$ ($n = 3$ [44]); $X = Cl$ ($n = 2.1$, 0 [42]; 2 [50]); $X = Br$ ($n = 1.9$, 0 [42]; 2 [48]); $X = J$ ($n = 1.3$, 0 [42]; 2 [48]); $X = NO_3$ ($n = ?$ [53]; 2.3 [42]; 2 [48]); $X = ClO_3$ [42]; $X = BrO_3$ ($n = 2$ [48]); $X = JO_3$ ($n = 2.9$ [42]); $X = ClO_4$ [41,42]; $X = MnO_4$ [42]; $X = Al(OH)_4$ ($n = 3$ (α), 3 (β), 0 [52]; $X = \frac{1}{2}SO_4$ ($n = 3$ [42], 3 [54], 2.9 [49], 5 [48], 3 [45]); $X = \frac{1}{2}CrO_4$ ($n = ?$ [42], 3 [48]); $X = \frac{1}{2}WO_4$ [42]; $X = \frac{1}{2}S_2O_3$ [42]; $X = \frac{1}{3}Fe(CN)_6$ [42]; $X = \frac{1}{4}SO_4 + \frac{1}{2}Cl$ ($n =$

[49] H. J. Kuzel, *Neues Jb. Min. Mh. 1965*, 193.
[50] H. J. Kuzel, *Neues Jb. Min. Mh. 1966*, 193.
[51] O. Glemser, *Fortschr. Chem. 2* (1951) 273.
[52] M. H. Roberts, *J. Appl. Chem. 7* (1957) 543.
[53] W. Feitknecht und M. Gerber, *Helv. Chim. Acta 25* (1942) 106.

3[50], zwei Arten von Zwischenschichten); $X = \frac{1}{2}NO_3 + \frac{1}{2}Cl$ ($n = 2$[48], zwei Arten von Zw).

2) Me(III) = Fe: X = OH ($n = 3{,}5$[55], ?[39]); X = Cl ($n =$?[55], 2[39]); X = Br[55]; X = NO_3 ($n = 2$[55]); X = ClO_4[55]; X = $\frac{1}{2}SO_4$ ($n = 3$[39]).

3) Me(III) = Cr: X = OH[53]; X = Cl ($n = 2$[39]); X = $\frac{1}{2}SO_4$ ($n = 3$[39]).

4) Me(III) = Ga: X = Br ($n = 2$[48]).

Während man Mg—Al-Doppelverbindungen nur als mikrokristalline Pulver erhält, kann man von den Ca—Al-Doppelverbindungen bis zu 1 mm große Einkristalle erhalten, wenn man im Autoklaven über 100 °C arbeitet[49, 50]. So wurden vom $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12\,H_2O$ bei 150 °C und 2000 bar Wasserdruck nach einer Woche klare Kristalle erhalten, die neben $\{001\}$ die Rhomboederflächen $\{\bar{5}01\}, \{\bar{2}01\}, \{\bar{1}01\}$ und $\{401\}$ aufwiesen[45].

Die Anionen der Zwischenschicht lassen sich leicht austauschen[42]. Durch Schütteln in 1 m NaCl-Lösung geht das Hydroxidnitrat in einem Tag vollständig in das Hydroxidchlorid über. Die Rückreaktion ist sogar schon in 2 Stunden beendet. Beide Umwandlungen sind zweiphasig, d.h. c' ändert sich sprunghaft von 7,8 Å (Chlorid) auf 8,6 Å (Nitrat). Die Umwandlung des rosa gefärbten Hydroxidpermanganats in das farblose Hydroxidchlorid ließ sich sogar unter dem Mikroskop beobachten[42].

Besonders reaktiv und trotzdem leicht herstellbar ist das reine Hydroxid $[Ca_2Al(OH)_6] \cdot [OH \cdot n\,H_2O]$ (von Zementfachleuten Tetracalciumaluminathydrat genannt). Die OH-Gruppen der Zwischenschicht werden sehr leicht gegen andere Anionen ausgetauscht und außerdem kann das H_2O durch andere elektroneutrale Moleküle ersetzt werden, sofern diese Wasserstoffbrücken ausbilden können. Dieser Austausch erfolgt in allen Zwischenschichten und nicht nur an der Kristalloberfläche. Dadurch hat das Tetracalciumaluminathydrat eine enorm hohe Speicherkapazität: die anlagerungsfähige Oberfläche aller Hauptschichten beträgt ungefähr 1000 m^3/g! So können die OH-Gruppen der Zwischenschicht fast 100prozentig durch Baycillin-Anionen (modifiziertes Penicillin) ersetzt werden. c' erhöht sich dabei von ungefähr 7,9 Å auf 14,7 Å (persönliche Mitteilung von Herrn W. Dosch, Mainz). Für die Schichtkationen $[Al_2Ca(OH)_6]^+$ sind ähnliche Anwendungen denkbar wie für die heute schon viel benutzten Schichtanionen aus der Gruppe der Tonminerale.

Doppelschichtstrukturen mit zwei Arten von Schichtionen

Während bei den bisher besprochenen Doppelschichtverbindungen die Zwischenschicht aus isolierten Anionen und Wassermolekülen besteht, sind bei einigen Mineralen auch die Zwischenschichten als Schichtionen ausgebildet: Lithiophorit[56], $[Al_2Li(OH)_6]^+ \cdot [Mn(IV)_{2,5}Mn(II)_{0,5}O_6]^-$ ($c' = 9{,}39$ Å) hat oxidische Zwischenschichten; die Chlorite, z.B. $[Mg_2Cr(OH)_6]^+ \cdot [Mg_3(OH)_2/AlSi_3O_{10}]^-$ (Kämmererit[57], $c' = 14{,}33$ Å), haben silicatische, Valleriit[58], $[Mg_2Al(OH)_6]^+ \cdot [(Fe,Cu)_4S_4]$ ($x' = 11{,}37$ Å) hat sulfidische und Koenenit[59], $[Mg^7Al_4(OJ)_{22}]^{4+} \cdot [Na_4Mg_2Cl_{12}]^{4-}$ ($c' = 10{,}88$ Å) hat chloridische Zwischenschichten.

Lithiophorit kann annähernd durch eine rhomboedrische Zelle mit $a_0 = 2{,}92$, $c_0 = 3 \cdot 9{,}39$ Å beschrieben werden ($\sim R\bar{3}m$, genau $C2/m$). Sowohl (Al, Li) als auch [Mn(IV), Mn(II)] sind in den beiden Schichtarten statistisch verteilt (Me—O = Me—OH = 1,94 Å; OH···O = 2,76 Å). Die Abfolge der OH und O ist $\cdots CB(BA)AC(CB)BA(AC)CB \cdots$.

Bei den Chloriten haben neuere Strukturbestimmungen übereinstimmend ergeben, daß diese nicht aus ungeladenen Brucit- und Talkschichten[60, 61] aufgebaut sind, sondern daß Schichtionen vorliegen. In den Schichten $[Mg_{1-x}Me(III)_x(OH)_2]^{x+}$ muß x aber nicht genau $\frac{1}{3}$ betragen, sondern kann zwischen $0{,}2 < x < 0{,}35$ schwanken. Beim Kämmererit[57] ist die Hauptschicht geordnet: Mg—OH = 2,07 Å, Cr—OH = 2,01 Å. Die Länge der Wasserstoffbrücken zwischen beiden Schichtarten beträgt im Mittel OH···O = 2,90 Å (2,92 Å bei einem Korundophilit[62] und 2,85 Å bei einem Ripidolit[63]). Beim Cookeit[64] treten Hauptschichten $[Al_2Li(OH)_6]^+$ auf und dioktaedrische Zwischenschichten $[Al_2(OH)_2/AlSi_3O_{10}]^-$ mit $c' = 14{,}10$ Å. Ähnlich wie die Chlorite sind die Vermiculite[65] aufgebaut.

Beim Koenenit[59] und Valleriit[58] sind die Hauptschichten wie beim Pyroaurit-Sjögrenit-Typ aufgebaut: $[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+}$ mit $x = 0{,}36$ bzw. 0,32 ($a' = 3{,}05$ bzw. 3,07 Å). Beide Strukturen zeichnen sich dadurch aus, daß sich durch Röntgenbeugung keine Elementarzelle ermitteln läßt, in der sich die Haupt- und Zwischenschichten gleichzeitig beschreiben lassen, d.h. die beiden verschiedenen Ebenennetze sind inkommensurabel (a_0 der Zwischenschicht beim Koenenit = 4,07 Å, beim Valleriit = 3,79 Å).

Innerhalb der Meßgenauigkeit der Gitterkonstanten (± 0,002 Å beim Koenenit) lassen sich natürlich gemeinsame Überzellen konstruieren (z.B. beim Koenenit mit $a_0 = 34{,}72$ Å und 73 Cl- bzw. 129 OH-Ionen pro Elementarmasche und beim Valleriit mit $a_0 = 64{,}46$ Å und $21^2 = 441$ OH-Ionen bzw. $17^2 = 289$ Sulfid-Ionen pro Elementarmasche). Röntgenographisch lassen sich aber weder diese noch andere Überzellen nachweisen. Die Röntgendiagramme der beiden Mineralien sehen vielmehr aus wie eine Überlagerung der Diagramme der jeweils zwei Teilstrukturen. Nur zu den Basisreflexen

[54] M.H. Roberts, *Proceedings of the 4th International Symposium on Cement Chemistry, Washington 1962*, S. 245.
[55] W. Feitknecht, A. Ludi und H. Stoll, *Gazz. Chim. Ital. 93* (1963) 173.
[56] A.D. Wadsley, *Acta Crystallogr. 5* (1952) 676.
[57] B.E. Brown und S.W. Bailey, *Amer. Mineral. 48* (1963) 42.
[58] H.T. Evans und R. Allmann, *Z. Kristallogr. 127* (1968) 73.
[59] R. Allmann, H.-H. Lohse und E. Hellner, *Z. Kristallogr. 126* (1968), 7.
[60] L. Pauling, *Proc. Acad. Sci.* USA, *16* (1930) 578.
[61] R.C. McMurchy, *Z. Kristallogr. 88* (1934) 420.
[62] H. Steinfink, *Acta Crystallogr. 11* (1958) 191 und 195.
[63] H. Shirozu und S.W. Bailey, *Amer. Mineral. 50* (1965) 868.
[64] B.E. Brown und S.W. Bailey, *Amer. Mineral. 47* (1962) 819.
[65] A. McL. Mathieson, *Amer. Mineral. 43* (1958) 216.

$00l$ tragen beide Schichtarten gleichzeitig und kohärent bei. Damit ist bewiesen, daß es sich bei diesen beiden Mineralien wirklich um einheitliche Phasen handelt und nicht um orientierte Verwachsungen je zweier verschiedener Komponenten. Zwischen den beiden Schichtarten müssen wieder Wasserstoffbrücken auftreten. Im Koenenit beträgt die Länge OH···Cl 2,94 bis 3,44 Å, im Valleriit die Länge OH···S (!) 3,11 bis 3,80 Å.

Einige Bemerkungen zur Struktur des grünen Kobalthydroxidbromids

Eine Anzahl von Hydroxidsalzen zweiwertiger Metalle bildet Doppelschichtverbindungen, die ähnliche Röntgendiagramme wie der Pyroaurit-Typ haben. Der erste genauer beschriebene Vertreter dieses Typs ist das grüne basische Kobaltbromid, $Co_5(OH)_9Br$, für das FEITKNECHT und LOTMAR[3] folgende Formel und Gitterkonstanten angeben: $[4\,Co(OH)_2 \langle\cdots\rangle CoBr(OH)]$, $a_0 = 3{,}13 \pm 1\,kX$, $c_0 = 24{,}7 \pm 1\,kX$ ($c' = 8{,}25$ Å), $D_m = 3{,}18\ g \cdot cm^{-3}$, $Z = 0{,}76 \approx 3/4$.

Für das entsprechende Hydroxidchlorid werden die gleichen Gitterkonstanten angegeben. Der Wassergehalt wurde vernachlässigt. In einer früheren Arbeit wurden aber für die angegebene Formel zusätzlich $4\,H_2O$ festgestellt. Nimmt man denselben Wassergehalt für das Hydroxidbromid an, so geht Z von 0,76 auf 0,67 zurück, d.h. auf eine Elementarzelle kommen 3,33 (statt 3,8) Kobaltionen.

FEITKNECHT und LOTMAR[3] nahmen an, daß der ganzzahlige Anteil $Co(OH)_2$ die Hauptschichten bildet. Die restlichen Co-Ionen sollten dann zusammen mit dem Kristallwasser OH^-- und den Br^--Ionen in den Zwischenschichten untergebracht sein. Wegen der Größe vom $c' = 8{,}25$ Å kann die Zwischenschicht nur eine Atomlage dick sein. Die Vorstellung[66], daß in der Zwischenschicht oktaederförmige Komplexe $[Co(OH)_3(OH_2)_3]$ liegen, kann deshalb nicht zutreffen.

Es ist nun schwer einzusehen, warum sich zwischen geordnete und neutrale Hauptschichten $CO(OH)_2$ überhaupt noch energetisch ungünstigere Zwischenschichten einschieben sollten. Bei den Strukturen vom Pyroaurit-Typ sind die Zwischenschichten unbedingt notwendig, um für den Ladungsausgleich der positiv geladenen Hauptschichten zu sorgen. Diese Notwendigkeit entfällt bei ungeladenen Schichten $Me(OH)_2$.

Es gibt nun jedoch eine andere Möglichkeit, um einer brucitähnlichen Schicht eine positive Ladung zu geben, auch wenn nur zweiwertige Kationen zur Verfügung stehen. Es kann nämlich, wie z.B. im $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O = \left[Zn_3\binom{Zn}{Zn}(OH)_8\right]^{2+} \cdot [Cl_2 \cdot H_2O]^{2-}$ [67, 68], ein Teil der Oktaederplätze unbesetzt bleiben und dafür außerhalb der OH-Schichten oberhalb und unterhalb jeder Lücke je ein Kation untergebracht werden, d.h. ein Kation Me kann durch die Gruppierung $\binom{Me}{Me}$ ersetzt werden. Auf diese Art entstehen Schichten $\left[Me_{1-x}\binom{Me}{Me}_x(OH)_2\right]^{2x+}$. Die an der Außenseite der Hauptschicht untergebrachten Kationen werden von den OH-Gruppen der Hauptschicht nur zur Hälfte abgesättigt, die übrige Ladung muß von der Zwischenschicht kompensiert werden. Wie bei den Brucitschichten haben auch in den eben genannten Hauptschichten alle OH-Gruppen drei Kationen als Nachbarn.

Dieses Bauprinzip wird besonders häufig bei Zinkverbindungen (z.B. β-Zinkhydroxid-(2,4)-dinitrophenolat[69] mit Schichten $\left[Zn_9\binom{Zn}{Zn}_2(OH)_{22}\right]^{4+}$ und Chalcophanit[70] mit Schichten $\left[Mn_6\binom{Zn}{Zn}O_{14}\right]$ gefunden. Bei diesen sind die Gruppen $\binom{Zn}{Zn}$ geordnet untergebracht. Die außenliegenden Zinkionen sind durch ionogene (und teilweise auch kovalente) Bindungen sowohl mit der Haupt- als auch mit der Zwischenschicht verbunden, und daher gehören diese Zinkverbindungen nur im weiteren Sinne zu den Doppelschichtverbindungen.

Nimmt man dieses Bauprinzip auch für die Verbindungen vom Typ des grünen basischen Kobaltbromids an – allerdings mit einer ungeordneten Verteilung der Gruppen $\binom{Co}{Co}$ – so ergeben sich zwanglos wieder geladene Hauptschichten, und solche können nur in Doppelschichtstrukturen existieren. Leider war es bis jetzt noch nicht möglich, diese Theorie mit Hilfe einer Fourier-Projektion $\varrho(z)$ zu untermauern, da trotz mehrfacher Versuche vom grünen basischen Kobaltbromid nur die beiden ersten Basisreflexe $00l$ gemessen werden konnten.

Vorausgesetzt, daß die obige Strukturannahme für $Co_5(OH)_9Br \cdot n\,H_2O$ ($n \sim 3{,}5$) richtig ist, müßte die Formel des grünen basischen Kobaltbromids wie folgt geschrieben werden: $\left[Co_{0,89}\binom{Co}{Co}_{0,11}(OH)_2\right] \cdot [Br_{0,22} \cdot 0{,}78\ H_2O]$. Die Abfolge der OH-Schichten ist die gleiche wie beim Pyroaurit: $-BC-CA-AB-BC-$. Für die außenliegenden Kobaltionen wird in Analogie zu der genannten Zinkverbindung eine tetraedrische Umgebung (3 OH + 1 Br) angenommen.

Diese Arbeit umfaßt in gekürzter Form den Hauptteil meiner Habilitationsschrift (Marburg 1968). Ich möchte meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. HELLNER, für seine stete Hilfsbereitschaft beim Zustandekommen dieser Arbeit danken. Ebenso bin ich den folgenden Damen und Herren für wertvolle Anregungen und Diskussionen zu Dank verpflichtet: Dr. G. DONNAY und Prof. Dr. J.D.H. DONNAY, Washington (D.C.); Dr. H.T. EVANS, Washington (D.C.); Dr. H.J. KUZEL, Frankfurt; Prof. Dr. H.-H. LOHSE, Marburg; Prof. Dr. W. NOWACKI, Bern; Dr. J. SILVERMAN, Fort Worth (Texas); Prof. Dr. H.F.W. TAYLOR, Aberdeen (Schottland).

Eine besondere Ehre war es für mich, mit dem Entdecker der Doppelschichtstrukturen, Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT, zusammenarbeiten zu dürfen, dem ich an dieser Stelle und mit dieser Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen möchte.

[66] H. KREBS, *Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie*, Verlag Enke, Stuttgart 1968, Abb. 150.
[67] W. NOWACKI und J. SILVERMAN, *Z. Kristallogr. 115* (1961) 21.
[68] R. ALLMANN, *Z. Kristallogr. 126* (1968) 417.
[69] S. LOCCHI, H. BÜRKI und W. NOWACKI, *Chimia 15* (1961) 561.
[70] A.D. WADSLEY, *Acta Crystallogr. 8* (1955) 165.

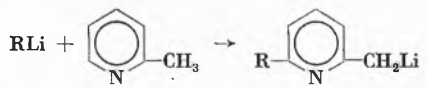
Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Selective Side Chain Lithiation of Toluene and Methylpyridines*

Benzyllithium and its nitrogen heterocyclic analogs, the picolyllithiums, are of great synthetic value for the introduction of the benzyl and the pyridylmethyl groups into various organic structures. Thus, the availability of these compounds as shelf reagents similar to *n*-butyllithium would be most desirable. The discovery[1] that tertiary amines catalyze the metalation of toluene by lithium alkyls seemed for a while to provide an easy access to benzyllithium. However, the use of N,N,N′,N′-tetramethylethylenediamine (TMEDA), one of the most effective amines, does not lead solely to benzyllithium, but rather to a mixture of side chain and ring-metalated products. Thus, according to a report[1] on the telomerization of ethylene with toluene as telogen, a 9 : 1 ratio of side chain-to-ring metalation products was obtained.

The mole ratio of toluene to *n*-butyllithium employed in these studies was approximately 300 to 1. Polylithiation was reported[2] to occur even when toluene and *n*-butyllithium were used in equimolar quantities. CHALK and HOOGEBOOM[3] also observed that the ratio of side-chain to ring-metalated products in this reaction was 9 : 1. This ratio was constant independent of the time of reaction. In the case of the metalation of methylpyridines by organolithium reagent such as phenyllithium or *n*-butyllithium, it was found[4,5] the desired picolyllithium product was always contaminated with a significant quantity of the product derived from the addition of the organolithium reagent to the azomethine linkage of the methylpyridine:



This report furnishes evidence that these metalations are general Lewis base-catalyzed reactions allowing the use of milder, more stereoselective reagents to obtain exclusively side-chain metalated derivatives. Thus, with the appropriate choice of metalating agent and Lewis base, specificity has been achieved in the side-chain lithiation of toluene and of 2- and 4-methylpyridines. Benzyllithium was prepared free of ring-metalated by-products by a combination of *n*- or *sec*-butyllithium and tetrahydrofuran (THF). 2- and 4-Pyridylmethyllithiums (α- and γ-picolyllithium) were prepared in excellent yield with THF and 2-thienyllithium.

It has been recognized[6] that the reactivity order amongst a series of organometallics depends not only upon the reference substrate but also upon the structure of the Lewis base that is kinetically involved. Two important roles have been attributed to Lewis bases in the reactivity of organometallics. The first, a thermodynamic role, is namely, the formation of coordination complexes with the lithium reagent, and the second role, a kinetic role, is the kinetic dependency of the reaction rate on the concentration of available base. From a detailed kinetic analysis[7] of the effect of various ethers and amines on the hydrogenolysis of *n*-butyllithium, an estimate of the relative effectiveness of the ether in the activation of *n*-butyllithium towards molecular hydrogen parallels that expected from its complex-forming ability. Proceeding from diethyl ether to 7-oxabicyclo [2-2.1] heptane, the molecular rigidity increases and one may assume that the oxygen atom becomes less sterically hindered by its neighboring groups. An extrapolation of the isokinetic effect for these ethers and TMEDA, with some degree of uncertainty, indicates that TMEDA is 10^3 to 10^4 times effective. This tremendous increase in efficacy may be the reason why TMEDA can activate *n*-butyllithium to such an extent that it can not discriminate side chain from ring sites in the metalation of toluene.

Table I. Effect of Ether Structure on the Reactivity of *n*-Butyllithium Toward Molecular Hydrogen

Ether	Relative Reactivity
Diethyl Ether	1.0
Tetrahydropyran	1.7
Tetrahydrofuran	2.8
7-Oxabicyclo [2-2.1] Heptane	3.1
TMEDA	10^3 to 10^4

Information concerning the order of reactivity amongst a series of lithium alkyls shows that there is a marked dependence of the order on the reference substrate[8]. It is well known that lithium alkyls react with ethers and amines, resulting in the loss of carbon-lithium activity.

* Received January 14, 1970.

1 (a) G.G. EBERHARDT and W.A. BUTTE, *J. Org. Chem. 29* (1964) 2928.
(b) C.G. SCRETTAS and J.F. EASTHAM, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 3278.
(c) A.W. LANGER jr., *Trans. N.Y. Acad. Sci. 27* (1965) 741.

2 R. WEST and P.C. JONES, *J. Amer. Chem. Soc. 90* (1968) 2656.

3 A.J. CHALK and T.J. HOOGEBOOM, *J. Organometal Chem. 11* (1968) 615–8.

4 C.C. KLOPPENBURG and J.P. WIBAUT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 65* (1946) 393–407.

5 J.W. HEY and J.P. WIBAUT. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 72* (1953) 513.

6 C.G. SCRETTAS and J.F. EASTHAM, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 5668.

7 C.G. SCRETTAS, PhD Thesis, University of Tennessee, 1966.

8 R. WAACK and P. WEST, *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 4494.

Table II. Metalation of Toluene

RLi	Base	(RLi)/(Base)	(Toluene)/(Base)	Reaction Temp. (°C)	Time (hrs)	Yield
n-BuLi	Et_2O	1 : 2	30 : 1	25	48	43[a]
n-BuLi	THF	1 : 2	30 : 1	27	48	73[a]
n-BuLi	THF	1 : 30	15 : 1.1	10	72	95[b]
sec-BuLi	Me_3N	1 : 2	5 : 1	28	12	75[a]
sec-BuLi	THF	1 : 2	1.9 : 1	0	38	89[b]
sec-BuLi	THF	1 : 38	1.9 : 1	10	3.5	100[b]
sec-BuLi	Et_2O	1 : 1	2 : 1	−10	17	52[b]
sec-BuLi	Me_2O	1 : 5	5 : 1	−50 to r.t.	21	70[a]
sec-BuLi	THF	1 : 6	6 : 1.25	−30 to +15	0.5	93[b]
sec-BuLi	THF	1 : 2.8	2.5 : 1	−15 to r.t.	3	95[b]
t-BuLi	Me_2O	1 : 7	3 : 1	−10[c]	12	79[a]
t-BuLi	THF	1 : 1.25	1.75 : 1	−15	2	60[a]

[a] As phenylacetic acid after carbonation.
[b] By oxidimetric titration[9] and *n*-butane analysis.
[c] The temperature rose gradually to room temperature and stirring was continued for the indicated period.

Table III. Derivatization of Preformed Pyridylmethyllithiums

Isomer	Pyridyl-methyllithium (moles)	Benzonitrile (moles)	Benzophenone (moles)	Reaction Temp. °C	Reaction Time (hrs)	Phenacyl-pyridine (grams)	Diphenyl Carbinol (grams)	Melting Point of Purified Product	Yield %
2	0.2	0.2	–	80	1	35	–	52–54	89
2	0.05	–	0.05	r.t.	16	–	14	151–152	98
3	0.2	0.2	–	80	0.5	26	–	51–53	66
3	0.05	–	0.05	r.t.	16	–	12	122–125	87
4	0.1	0.1	–	r.t.	48	22	–	112–113	100
4	0.14	–	0.15	r.t.	16	–	36	151–152	94

This suggests that while a large excess of base would accelerate metalation of an aromatic substrate, it might accelerate to an even greater extent the cleavage of base, which is in direct competition with the desired metalation. The desired metalation could also be favored by an increased concentration of the aromatic substrate. It has been found that good yields can be obtained in the metalation of toluene with butyllithium by controlling the relative ratio—(Base) : (BuLi) : (Substrate). Concentration conditions were chosen such that the desired reaction proceeds at a convenient rate at the smallest possible (Base) : (BuLi) ratio. Temperature also has a considerable effect upon the relative rates of base-cleavage and substrate metalation. Lower temperatures suppress the cleavage reaction. As can be seen from Table II, simple ethers and amines can catalyze the metalation of toluene with varying degrees of success. THF appears to be the most satisfactory. In some experiments, yields of metalation are taken as being synonymous with yields of carboxylic acids obtained by carbonation of the metalation products. In the experiments where the yields were determined by titrating[9] the active lithium, subsequent GLC analysis of butane evolved on hydrolysis confirmed the degree of completion of the reaction. Only one trimethylsilyl derivative was found in the case of the metalation of toluene with *sec*-butyllithium and THF. The preparation of benzyllithium from toluene by metalation with *sec*-butyllithium and THF is a facile and always high yield reaction. A solid, yellow 1 : 1 benzyllithium-THF complex was obtained at low RLi/base ratios.

With the above considerations in mind, an organolithium reagent was sought having a lower order of reactivity than *n*-butyllithium or phenyllithium toward methyl-pyridines and thus being capable of selectively metalating the methyl group without also adding to the azomethine linkage. Thus, picolyllithium reagents were prepared from the corresponding methylpyridines by metalation with 2-thienyllithium. This organolithium reagent in conjunction with THF as the Lewis base shows a considerably lower reactivity towards methylpyridines than does phenyllithium, and was found to be highly selective for metalating side chains in methylpyridines. The high yields and purity of picolylithiums thus prepared indicates that 2-thienyllithium in the presence of THF has virtually no reactivity toward the azomethin group of the heterocyclic ring.

A solid green 1 : 1-γ-picolyllithium-THF complex was isolated and characterized. This ratio is consistent with previous results[8] obtained with organolithium-tertiary amine complexes, in which allyl and benzyllithium reagents formed complexes with an RLi/base ratio equal to unity.

Solutions of 2- and 4-picolyllithiums in benzene-THF (70–30) were found to be very stable at refrigeration

[9] P.F. COLLINS *et al.*, *Anal. Chem. 33* (1961) 468.

temperature. Thus, no apprecicable loss of carbon-lithium activity (in 1 to 1.5 N solutions) occurred during a nine-month storage period.

Derivatization of the picolyllithiums in THF medium by reaction with benzophenone or benzonitrile produced the corresponding carbinols or phenacylpyridines in very good yields (Table III).

Experimental

All liquid reagents and solvents were distilled before use and stored over Linde No. 4A molecular sieves. The *sec*-butyllithium was used either in a hexane solution or as a solution in the hydrocarbon to be metalated. Equipment employed in the metalations simply consisted of a three-necked round bottom flask of one or two liter capacity (Ts 24/40 joints), fitted with a mechanical stirrer, a -100 to $+50$ °C thermometer, a graduated dropping funnel, and a gas (Nitrogen) inlet for the maintenance of an inert atmosphere within the reaction system.

Benzyllithium

To a solution of 18 ml of *sec*-butyllithium (14.1 grams, 0.22 moles) dissolved in 180 ml of toluene was added, slowly, 40 ml of tetrahydrofuran (THF) at -15 ± 1 °C. When about three-fourths of the THF had been added, the temperature rose rapidly to 0 °C, and the entire mixture froze into a yellow crystalline mass. The remainder of the THF was added at once, and the solution was allowed to attain room temperature at which point most of the solid dissolved. Addition of an additional 10 ml of THF dissolved the remaining solid to give a clear orange-red solution. The total reaction period was about 3 hours. Oxidimetric analysis using V_2O_5 indicated that little or no active base had been lost during the reaction. The solution was 0.93 N in active base, 0.98 N in total base. These values were substantiated by the modified Gilman double titration procedure using ethylene dibromide[10]. Gas chromatographic analysis of hydrolyzed and active samples of the solution for *n*-butane using a 20% DMS column (30°) indicated that 98 per cent of the *sec*-butyllithium had reacted. An aliquot of the solution was trimethylsilylated with trimethylchlorosilane and analyzed by PTGC on a 5% SE-30 column. Only one trimethylsilyl derivative was obtained, corresponding to benzyltrimethylsilane.

2-Lithiothiophene

To a solution of 178 grams (168 ml, 2.1 moles) of thiophene and 130 grams (146 ml, 1.8 moles) of tetrahydrofuran in 330 ml of benzene was added slowly 168 ml of 90 weight per cent *n*-butyllithium (1.8 moles) over a period of one hour, while maintaining the temperature between 30 and 35 °C. The resulting dark solution was stirred for 16 hours at room temperature. A 50 ml aliquot of the solution was reacted with an equivalent of benzophenone. On workup the resulting 2-thienyldiphenyl carbinol (m.p. 125–127 °C, lit.[11] m.p. 129–130°) was obtained in 84 per cent yield.

α-Picolyllithium

To 30 ml of a 1.7 N solution of 2-thienyllithium in benzene-tetrahydrofuran solution was added 9.15 grams (10 ml, 0.1 moles) of 2-methylpyridine (α-picoline). The resulting dark green mixture was stirred at room temperature for 16 hours, and then 9.0 grams (0.05 moles) of benzophenone dissolved in 50 ml of ether was added. Stirring was continued for three hours. Workup of the mixture gave a solid product, which, after steam distillation, weighed 13.5 grams and melted at 135–145 °C. The crude yield of 1,1-diphenyl-2(2-pyridyl)-ethanol was quantitative based on benzophenone. After one recrystallization from boiling hexane it melted at 151–152 °C (lit.[12] m.p. = 150–151 °C).

In another preparation of α-picolyllithium, 35 ml of 2-methylpyridine was added to 225 ml of a 0.99 N solution of 2-thienyllithium and the resulting mixture heated to 50–53 °C for 2 hours. Titration of an aliquot of the deep green solution with *sec*-butyl alcohol[13] to a disappearance of color indicated the presence of at least 90 per cent of the original active base. To the solution of α-picolyllithium was added, at once, 20.6 grams (0.20 moles) of benzonitrile and the mixture was refluxed for one hour. After workup, 35 grams of a crude solid product was obtained (89% yield). On recrystallization, the product melted at 52–54 °C (lit.[14] m.p. = 54 °C).

β-Picolyllithium

Following the procedure given above for α-picollylithium, a 0.82 N solution of β-picolyllithium in benzene-tetrahydrofuran medium was prepared. Reaction with benzophenone gave a 87 per cent yield of crude β-picolyl 1,1-diphenylcarbinol m.p. 122–125 °C (lit.[12] m.p. = 121–122 °C), while reaction with benzonitrile gave a 66 per cent yield of crude β-phenacylpyridine, a recrystallized sample of which melted at 51–53 °C (lit.[14] m.p. = 48,5 to 49.5 °C).

γ-Picolyllithium

Following the procedure for the preparation of α-picolyllithium, a 0.85 N solution of γ-picolyllithium in benzene-tetrahydrofuran medium was prepared from 2-thienyllithium and γ-picoline. A green, crystalline 1 : 1 γ-picolyllithium-tetrahydrofuranate complex could be prepared by evaporating about 15 per cent of the solvents under vacuum. The stoichiometry of the complex was established by a combination of *p*H titration and vapor phase chromatography. One sample of the solid was hydrolyzed and titrated with standard acid using a *p*H meter. Two sharp breaks in the *p*H *versus* ml acid curve were obtained corresponding to lithium hydroxide (*p*H 10.9) and γ-picoline (*p*H 4.3). The lithium to γ-picoline correspondence was 1 : 1. A second sample was quenched with *sec*-butyl alcohol and analyzed for THF and γ-picoline by VPC. The normalized peak areas had a 1 : 1 correspondence.

The crude γ-picolyldiphenylcarbinol and γ-phenacylpyridine derivatives were obtained in 94 per cent and 100 per cent yields respectively. Their melting points after recrystallization were 151–152 °C (lit.[12] m.p. 159–160°) and 112–113 °C (lit.[15] m.p. = 112–113 °C) respectively.*

C. G. Screttas[a], J. F. Estham[b] and C. W. Kamienski[c]
Lithium Corporation of America, Bessemer City
(North Carolina, U.S.A.)

[10] H. Gilman and F. Cartledge, *J. Organometal Chem. 2* (1964) 447.
[11] T. Posner and I. Sichert, *Ber. dtsch. chem. Ges. 63B* (1930) 3078–88.

[a] Address: Royal Hellenic Institute, Athens (Greece).
[b] Address: Department Chemistry, University of Tennessee, Knoxville (Tennessee).
[c] Author to whom replies should be sent: Lithium Corporation of America, Bessemer City (North Carolina).
[12] Wm. S. Merrell Co., Brit. Patent 765,854, January 16, 1957.
[13] S. C. Watson and J. F. Eastham, *J. Organometal. Chem. 9* (1967) 165–8.
[14] A. Miller, C. Osuch, N. Goldberg and R. Levine, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 674.
[15] W. von E. Doering and W. McEwen, *J. Amer. Chem. Soc. 73* (1951) 696–7.
* Belgian Patent No. 716,716, Aug. 30, 1968, C. G. Screttas to Lithium Corporation of America covers the selective side chain lithiation of alkylpyridines and alkylquinolines described in this paper.

*Quantitative gas-chromatographische Analyse der Wasserstoffisotopen H_2, HD, D_2 auf geätztem Glas**

Summary

A fast quantitative routine determination of the isotope molecules H_2, HD, D_2 with a conventional gas chromatographic apparatus is described. The column, 2 m in length and 4 mm i. D., was filled with alcaline-etched and Fe_2O_3-impregnated glass-powder or beads of 0,09 to 0,12 mm diameter. After activation at 300 °C, a complete separation of HD/D_2 in 2 minutes at 77 °K was obtained using H_2 as carrier gas with a flow rate of 75 ml/min. With a catharometer as detector and 0,5 ml samples of H_2, HD, D_2-mixtures, analysis in the concentration range between 0,05 to 100% of D are possible.

Seit der ersten gas-chromatographischen HD/D_2-Trennung unter Verwendung von H_2 als Trägergas[1] sind zahlreiche Veröffentlichungen über dieses Thema erschienen[2]. Es konnten die Gemische *p*-H_2, *o*-H_2, HD, *o*-D_2, *p*-D_2 und H_2, HD, HT, D_2, DT, T_2 auf Kapillar-[3] bzw. gepackten[4] Säulen vollständig getrennt werden. Außerdem wurde die Nachweisempfindlichkeit der Detektion genügend stark erhöht, um auch die stabilen Moleküle in allen praktisch interessanten Konzentrationsbereichen bestimmen zu können[5]. Als besonders geeignete stationäre Phase hat sich alkalisch geätztes Glas erwiesen, womit eine vollständige H_2, HD, D_2-Trennung in einer Säule von 35 cm Länge erreicht wurde[6].

Für die routinemäßige Anwendung der gas-chromatographischen Wasserstoffisotopenanalyse, z. B. der quantitativen HD/D_2-Bestimmung in der Katalyseforschung, sind Einfachheit, Reproduzierbarkeit und Schnelligkeit der Analyse entscheidende Faktoren, verglichen mit hoher Trennleistung und Nachweisempfindlichkeit. Die im folgenden beschriebene Anordnung und Arbeitsweise entspricht diesen Forderungen.

Weiches, Na-reiches Glas beliebiger Herkunft und Qualität wird zerstoßen und gesiebt. Das Glas kann in Form von Pulver oder Kugeln mit einem Durchmesser von etwa 0,09 bis 0,12 mm verwendet werden. Die Ätzung der Glasoberfläche wird durch Behandeln mit 10prozentiger NaOH-Lösung bei 100 °C durchgeführt[7]. Rühren und mehrmaliges Auswechseln der NaOH-Lösung (Intervallen von 2 Stunden) ist für eine gleichförmige Ätzung aller Glasteilchen notwendig. Der Verlauf der Reaktion kann durch Probeentnahme und Betrachtung des Glases unter dem Mikroskop kontrolliert werden. Je nach der Natur des verwendeten Glases ist die Behandlung nach 5 bis 10 Stunden beendet, wenn sich eine gleichförmige, milchig-weiße Schicht auf den Glaspartikeln gebildet hat. Die NaOH-Lösung wird abgegossen und das Glas 2- bis 3mal mit Wasser gewaschen, bis es klar, aber nicht alkalifrei bleibt. Um die *ortho-para*-Wasserstoff-Umwandlung zu katalysieren[8], wird das getrocknete Glas in eine wässerige $FeCl_3$(1-m)-Lösung gebracht und nach einigen Minuten durch Absaugen auf einer Fritte von der überschüssigen Lösung getrennt, aber nicht gewaschen.

Mit einer wässerigen Ammoniaklösung 1 : 1 wird schließlich Fe_2O_3 ausgefällt, nach etwa 3 Minuten abgegossen, 3- bis 4mal mit Wasser gewaschen, bei 120 °C getrocknet, nochmals gesiebt und in ein Kupferrohr von 4 mm i.D. und 2 Meter aktiver Länge eingefüllt. Anschließend wird das Rohr gewunden und die leeren, zum Probegeber bzw. Detektor führenden Enden mit Glaswollepfropfen und Glasstäben oder Glasperlen gefüllt, um das Totvolumen klein zu halten. In einem Stickstoff- oder trockenen Luftstrom wird die Säule 5 Stunden bei 300 °C aktiviert.

Als Trägergas dient H_2, der bei einem Reinheitsgrad von etwa 99,99% nicht noch über Molekularsieb bei 77 °K gereinigt werden muß. Die Adsorption dieses Trägergases bei der Arbeitstemperatur von 77 °K bewirkt eine teilweise Desaktivierung der stationären Phase, wodurch symmetrische Peaks erhalten werden. Bei einem Trägergasstrom von etwa 75 ml/min beträgt der Druckabfall in der Säule etwa 0,2 Atm. Als Detektor dient ein gewöhnliches Katarometer mit Filamenten, dessen Empfindlichkeit bei einer Probenmenge von 0,5 ml im allgemeinen ausreicht, um HD- und D_2-Bestimmungen im Konzentrationsbereich von etwa 0,05% HD bzw. 0,03% D_2 bis 100% durchzuführen. Die Dauer einer Analyse beträgt 2 Minuten. Eine Eichung mit bekannten H_2, D_2-Gemischen ist wegen der Nichtlinearität des Signals bei höheren D_2-Gehalten erforderlich. Die Eichung für HD erfolgt nachträglich durch eine katalysierte Gleichgewichtseinstellung zwischen H_2, HD, D_2, wobei der bekannte Verlust an D_2 in Form von HD im Chromatogramm auftritt.

Die Säule ist praktisch unbegrenzt verwendbar. Wenn nach längerem Betrieb oder Dosierung von Proben mit vielen Verunreinigungen die Auflösung schlechter wird, genügt ein zeitweiliges Entfernen der flüssigen Luft, wobei die gasförmigen Verunreinigungen vom H_2-Strom wieder ausgespült werden. Gegebenenfalls kann die Säule in beschriebener Weise bei 300 °C reaktiviert werden. Die Verwendung von H_2 als Trägergas bietet keine nennenswerten Nachteile für die quantitative H_2, HD, D_2-Bestimmung, da auch bei Proben mit verschiedenen chemischen Stoffen eine globale Messung des molekularen Wasserstoffgehaltes gas-chromatographisch mit einer kurzen Säule aus Aktivkohle oder Molekularsieb 5 A bei Zimmertemperatur und N_2-Trägergas möglich ist. Wenn dennoch He oder Ne an Stelle von H_2 als Trägergas bevorzugt werden sollte, muß die Säule bei Zimmertemperatur mit Wasserdampf gesättigt und dann ungefähr eine Stunde bei etwa 80 °C ausgeheizt werden.

* Eingegangen am 13. Februar 1970.

1 S. Ohkoshi, Y. Fujita und T. Kwan, *Bull. chem. Soc. Japan. 31* (1958) 770.

2 S. Akhtar und A. H. Smith, *Chem. Rev. 64* (1964) 261.

3 M. Mohnke und W. Saffert, *Gas Chromatography 1962, Hamburg*, (M. Van Swaay, ed.), Butterworth, London 1962, S. 216.

4 C. Genty und R. Schott, *Anal. Chem. 42* (1970) 7.

5 M. Mohnke, O. Piringer und E. Tataru, *J. Gas. Chromatogr. 6* (1968) 117.

6 O. Piringer, 5. Intern. Tagung über Trennmethoden: *Säulenchromatographie, Lausanne 1969*, erscheint in Sonderband der *Chimia*.

7 A. Liberti, *Gas Chromatography 1966*, Ed. A. B. Littlewood, Institute of Petroleum, London 1967, S. 95.

8 W. R. Moore und H. R Ward, *J. Physic. Chem. 64* (1960) 832.

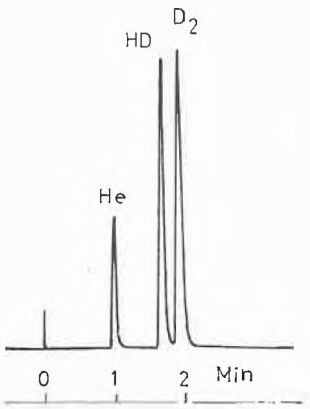


Abb. 1. HD/D_2-Trennung auf NaOH-geätztem Glas unter Verwendung von H_2 als Trägergas und eines Wärmeleitfähigkeitdetektors

Das Wasser bewirkt in diesem Fall die teilweise Desaktivierung zur Erhaltung symmetrischer Peaks. Die optimale Aktivierungstemperatur hängt von der Qualität der stationären Phase ab und kann leicht durch das analytische Ergebnis ermittelt werden. Die angegebene Säulenlänge ist bei Probemengen von 0,5 bis 1 ml, wie sie bei Verwendung von Katarometern notwendig sind, erforderlich. Bei Probemengen von der Größenordnung eines Mikroliter und empfindlicheren Detektoren können infolge viel geringerer Belastung wesentlich kürzere Säulen verwendet werden[6].

Abb. 1 veranschaulicht eine Trennung nach obiger Vorschrift auf Glaskugeln der Firma Minnesota Mining and Manufacturing Company.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit.

T. Gäumann, *O. Piringer und A. Weber

Institut de Chimie Physique EPF-L, avenue des Bains 31, 1007 Lausanne

* Permanente Adresse: Institut für Atomphysik, Cluj C.P. 75 (Rumänien)

Versammlungsberichte

Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

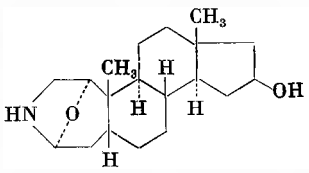
13. Januar 1970

G. Habermehl (Institut für Organische Chemie, Technische Hochschule Darmstadt), *Chemie und Biochemie der Salamandra-Alkaloide*

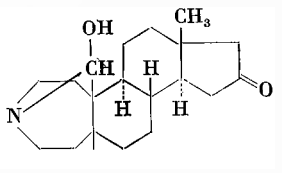
Aus dem Hautdrüsensekret des Feuersalamanders *(Salamandra maculosa maculosa* bzw. *S. maculosa taeniata)* wurden insgesamt neun Alkaloide isoliert und in ihrer Struktur aufgeklärt. Es handelt sich dabei um einen sonst in der Natur nicht bekannten Typ von Steroidalkaloiden. Sie lassen sich in drei Gruppen einteilen:

1. Alkaloide mit Oxazolidin-System (Samandarin **1**, Samandaron, O-Acetyl-samandarin, Samandaridin, Samandenon, Samandinin)
2. Alkaloide mit Carbinolamin-Gruppierung (Cycloneosamandion **2**, Cycloneosamandaridin)
3. Samanin **3**.

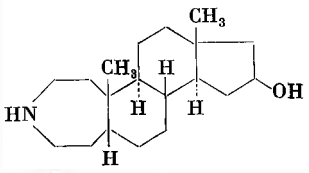
Ein Teil der Alkaloide ist an C-17 des Steroidgerüstes substituiert durch eine CH_2—CO-Gruppe bzw. durch eine Isopropylgruppe [Samandaridin, Cycloneosamandaridin (**4** und **5**) bzw. Samandenon und Samandinin (**6** und **7**)].



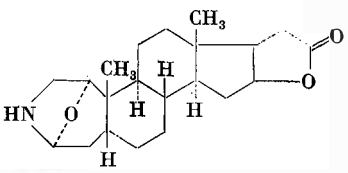
1



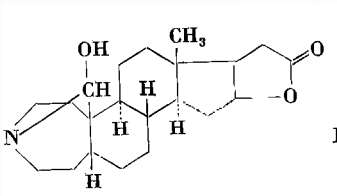
2



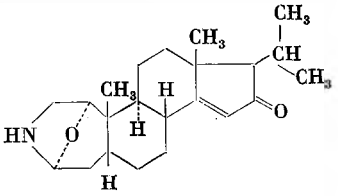
3



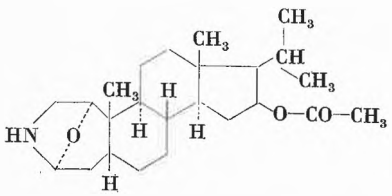
4



5



6



7

Die Alkaloide Samandaridin, Cycloneosamandion und Samanin wurden synthetisiert.

Biogenetisch werden die Alkaloide aus Cholesterin gebildet. Die Bedeutung des Hautdrüsensekrets für die Tiere ergibt sich aus seiner Schutzfunktion für die Haut gegen Bakterien und Pilze.

Die Alkaloide wirken als starke Krampfgifte auf das zentrale Nervensystem. Die letale Dosis beträgt 3 mg/kg Körpergewicht (Maus, s.c.). Der Tod tritt durch primäre Atemlähmung ein.

Literatur

E. Wölfel, C. Schöpf, G. Weitz und G. Habermehl, *Chem. Ber. 94* (1961) 2361.
G. Habermehl, *Chem. Ber. 96* (1963) 143.
G. Habermehl, *Chem. Ber. 96* (1963) 840.
G. Habermehl, *Liebigs Ann. Chem. 679* (1964) 164.
G. Habermehl, *Naturwiss. 53* (1966) 123.
G. Habermehl, *Chem. Ber. 99* (1966) 1439.
G. Habermehl und A. Haaf, *Chem. Ber. 101* (1968) 198.
G. Habermehl und A. Haaf, *Z. Naturforsch. 23b* (1968) 1551.
G. Habermehl und A. Haaf, *Liebigs Ann. Chem. 722* (1969) 155.
G. Habermehl und A. Haaf, *Z. Naturforsch. 24b* (1969) 1414.
G. Habermehl und H. J. Preusser, *Z. Naturforsch. 24b* (1969) 1599.

Autoreferat

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

14 janvier 1970

CH. OTTINGER, R. VELASCO and R. N. ZARE (Joint Institute for Laboratory Astrophysics, Boulder, Colorado, U. S. A.), *Laser-induced fluorescence as a method to study rotational energy transfer*

When a mixture of lithium vapor and argon is irradiated with the light from an argon ion laser and the resulting fluorescence of the Li_2 $B\,^1\Pi_u - X\,^1\Sigma_g^+$ band system is examined under high resolution, a pattern of collision-induced satellite lines is observed to accompany the parent resonance fluorescence series. Under conditions of low pressure these satellite lines originate from single inelastic events which alter the rotational state or the excited Li_2 molecule. The relative intensities of the satellite lines are found to be markedly different depending on whether the collision-induced transition originates from the upper of lower component of the Λ doublet of the Π state, referred to as c or d, respectively. An increase in J ($+\Delta J$ jump) is favored over a decrease ($-\Delta J$) for $d \rightarrow c$ jumps whereas $-\Delta J$ is favored over $+\Delta J$ for $c \rightarrow d$ jumps. On the other hand $\pm\Delta J$ changes that preserve the character of the Λ component, i.e., $c \rightarrow c$ and $d \rightarrow d$, occur with nearly equal probability for the same value of ΔJ. This behavior has been observed for the satellite lines corresponding to $\Delta J = \pm 1, \pm 2$ and in some cases ± 3 for (v', J', c or d) levels (2,31,c), (3,30,c), (9,38,c), (4,24,d) and (7,61,d) of $^7Li_2$ and (0,45,d) of $^6Li\,^7Li$. In $^7Li_2$ only collisional transitions between symmetric or between antisymmetric levels are allowed. For $^6Li\,^7Li$, which does not have this symmetry, more satellite lines are observed. However, these additional lines are significantly weaker since the $^6Li\,^7Li$ molecule is nearly homonuclear. A simple classical model is suggested which may help to explain the different rotational quantum jump propensities for the two Λ components. *Summarized by Ch. Ottinger*

Chemische Gesellschaft Zürich

11. Februar 1970 und

Chemische Gesellschaft Fribourg

12. Februar 1970

Prof. Dr. H. SIMON (Chemisches Institut Weihenstephan der Technischen Hochschule München, D-805 Freising-Weihenstephan), *Mechanistische Studien zur katalytischen und enzymatische Hydrierung*

Bei chemischen und biochemischen Reaktionsabläufen sind die Wasserstoffübergänge meist komplexer, als wir üblicherweise wissen oder formulieren[1].

Werden α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen wie *trans*-Crotonsäure, Dimethylacrylsäure u.a. mit H_2/HT in Gegenwart von Platin oder Palladium hydriert, so ergeben sich stark unsymmetrische Isotopenverteilungen, d.h. am β-C-Atom der Hydrierungsprodukte wird bis zu 5mal mehr Tritium fixiert als am α-C-Atom[2]. Das Verhältnis von T an C-3 zu T an C-2 beträgt jedoch bei der Hydrierung von *cis*-Crotonsäure mit Pd 0,6 und bei Verwendung von Pt wie bei *trans*-Crotonsäure 5,0. Hierfür sind folgende Gründe maßgebend: Bei Verbindungen in der *trans*-Form mit β-ständigem Wasserstoff tritt eine Wasserstoffverschiebung von C-3 nach C-2 auf. Eine solche Verschiebung wurde bereits von SMITH *et al.*[3] postuliert. Bei der T-Fixierung an C-3 treten nur kleine Isotopeneffekte auf, während die T-Fixierung an C-2, insbesondere bei der Hydrierung mit Pt, den maximal möglichen Isotopeneffekt von $k_H/k_T = 10$ zeigt[4]. Die Unterschiede zwischen Pt und Pd dürften im wesentlichen darauf beruhen, daß der Isotopeneffekt für Pd wesentlich kleiner ist und bei Pt ein spezieller Mechanismus nach HORIUTI und POLANY mit intermediären σ-Bindungen zwischen Platin und Kohlenstoff abläuft, während Palladium intermediär π-Allylkomplexe bzw. π-Oxapropenylkomplexe bildet.

Bei der Hydrierung von Fumarsäure mit Platin beträgt der mittlere Isotopeneffekt 12 bis 13. Dies spricht für eine simultane, geschwindigkeitsbestimmende Addition des Wasserstoffs.

Tris-(triphenylphosphin)-chloro-rhodium zeigt keine Austauschreaktionen in γ-Position, keine nennenswerten Isotopeneffekte und symmetrische Isotopenverteilung.

Durch Deuterierung von *cis*- und *trans*-Crotonsäure mit Tris-(triphenylphosphin)-chloro-rhodium läßt sich reine *erythro*- bzw. *threo*-2.3-Dideuterio-buttersäure gewinnen. Beide Formen lassen sich im IR-Spektrum unterscheiden[5].

Wird *trans*-Crotonsäure als Substrat in D_2O an *Clostridium kluyveri* gegeben, so bildet sich *erythro*-2,3-Dideuterio-buttersäure. Da bei *C. tyrobutyricum* der Wasserstoff der Acetoacetyl-CoA-Reductase pro S ist[6], ist anzunehmen, daß die Butyryl-CoA-Reductase in D_2O (2R,3R)-Dideuterio-buttersäure bildet. Diese Stereochemie ist identisch mit der, die ARIGONI *et al.*[7] für das Enzym aus Schweineleber bestimmten.

Am Beispiel der Phosphoglucose- und Phosphomannose-Isomerase aus verschiedenen Quellen wurde gezeigt, daß bei solchen Reaktionen zum Teil relativ hohe Isotopeneffekte auftreten und bei Kenntnis der Verhältnisse in gewissen Fällen relative Enzymaktivitäten in einer Zelle bestimmt werden können.

Aus systematischen Studien von PALM *et al.*[8,9] über die Isotopeneffekte von Pyridinnukleotid-abhängigen Dehydrogenase-Reaktionen lassen sich aufgrund der Größe der Isotopeneffekte Fälle unterscheiden, bei denen die Wasserstoffübertragung im ternären Komplex geschwindigkeitsbestimmend ist, und solche, bei denen andere Schritte geschwindigkeitsbestimmend sind. In die erste Kategorie (Tritium-Isotopeneffekte in Klammern) gehören: Alkohol-Dehydrogenase aus Hefe (4,15), Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase aus Hefe (3,3), 6-Phosphogluconat-Dehydrogenase aus Hefe (3,0). In die zweite Kategorie fallen: Alkohol-Dehydrogenase aus Leber (1,4), Glycerin-3-phosphat-Dehydrogenase aus Kaninchenmuskel (1,4), Glycerinaldehyd-phosphat-Dehydrogenase aus Kaninchenmuskel (1,3).

[1] H. SIMON, *Finska Kemists Medd. 78* (1969) 88.
[2] H. SIMON und O. BERNGRUBER, *Tetrahedron 26* (1970) 161.
[3] G. V. SMITH und J. F. DEANY, *J. Catalysis 6* (1966) 14.
[4] H. SIMON und O. BERNGRUBER, *Tetrahedron*, im Druck.
[5] H. SIMON und O. BERNGRUBER, *Z. Naturforsch. 24b* (1969) 1195.
[6] H. SIMON, S. K. ERICKSON und A. BOPP, *Z. Naturforsch. 21b* (1966) 1115.
[7] L. BÜCKLERS, A. UMANI-RONCHI, J. RETEY und D. ARIGONI, unveröffentlicht.
[8] D. PALM, *European J. Biochem. 5* (1968) 270, s. dort auch frühere Literatur und unveröffentlichte Ergebnisse.
[9] D. PALM, W. RAMBECK und H. SIMON, *Z. Naturforsch. 23b* (1968) 881.

Autoreferat

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

19. Februar 1970

Prof. Dr. KARL HAUFFE (Institut für physikalische Chemie der Universität in Göttingen), *Neue Experimente über die Sensibilisierung von Zinkoxid*

Durch die spektrale Sensibilisierung des Elektronendurchtritts durch die Phasengrenze Zinkoxid/Chemisorbat mittels geeigneter organischer Farbstoffe, wie z.B. Na-Fluoreszein, Bromphenolblau und Rhodamin 6G, können unter einer Koronaentladung negativ aufgeladene Zinkoxidbindemittelschichten nicht nur im UV, sondern auch im Bereich des sichtbaren Lichtes rasch entladen werden. Da dieser Vorgang einen wichtigen Verfahrensschritt in der Elektrophotographie darstellt,

war es das Ziel unserer Untersuchungen, experimentelle Methoden zu entwickeln, um den Mechanismus der Sensibilisierung zu studieren.

Um den heute noch unverstandenen Einfluß des Bindemittels (=organische Hochpolymere) auf den Entladungsvorgang von Zinkoxidbindemittelschichten zu eliminieren, wurde mit Zinkoxideinkristallen gearbeitet, die als Anode einer elektrochemischen Kette

+ Indium	ZnO-Einkristall	anorganischer bzw. organischer Elektrolyt + Farbstoff	Platin —

verwandt wurden und an denen der Elektronendurchtritt direkt als anodischer Strom gemessen werden konnte. Mittels dieser elektrochemischen Kette konnte die sensibilisierende Wirkung des auf dem ZnO-Kristall adsorbierten Farbstoffs studiert werden, der sowohl in einem wäßrigen als auch in einem nichtwäßrigen (z.B. toluol-methanolischen) Elektrolyten vorliegen kann. Die Einstrahlung erfolgte im optischen Absorptionsmaximum des Farbstoffs von der Rückseite des Kristalls, die mit einer dünnen, lichtdurchlässigen Schicht von Indium bedampft war, wodurch ein sperrfreier Elektronendurchtritt gegeben ist. Auf Grund dieser Versuchsanordnung war der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Elektronendurchtritt durch die Phasengrenze adsorbierter Farbstoff/Zinkoxid durch die in Oberflächennähe vorhandene elektronische Verarmungsrandschicht verursacht, die als Sperrschicht einen Elektronenübertritt vom Chemisorbat in den ZnO-Kristall im Dunkeln erheblich erschwert. Ein gleicher Sachverhalt liegt auch bei einer elektrophotographischen Schicht vor. Der durch diese Sperrschicht verursachte Dunkelstrom beträgt bei 23°C etwa 10^{-10} amp/cm² und ist praktisch unabhängig von der Zusammensetzung des Elektrolyten. Bei Einstrahlung im optischen Absorptionsmaximum des Farbstoffs jedoch steigt der anodische Strom je nach vorhandener Lichtintensität an der Phasengrenze um 2 bis 3 Zehnerpotenzen. Der Photostrom ist proportional der Intensität des eingestrahlten Lichtes von 550 nm bei konstanter Konzentration von Rhodamin B. In Übereinstimmung mit diesem Befund war die formale Quantenausbeute unabhängig von der Intensität des eingestrahlten Lichtes. Die formale Quantenausbeute nahm in Gegenwart eines wäßrigen Elektrolyten mit steigender Konzentration an Rhodamin B zu, während sie in einem methanolischen Elektrolyten bereits bei $5 \cdot 10^{-4}$ Mol Farbstoff je Liter einen Sättigungswert erreichte. Sie betrug im Falle eines wäßrigen Elektrolyten bei einer Konzentration von 10^{-3} Mol Farbstoff je Liter in einer Acetat-gepufferten (pH = 4,6) 0,1-m KCl-Lösung etwa 10 m. Gleichzeitig ausgeführte Adsorptionsversuche mit Rhodamin B aus wäßrigen und methanolischen Elektrolyten an ZnO-Pulvern sind gegenwärtig noch nicht eindeutig, um quantitative Auswertungen aus den Stromkurven zu erhalten. Die Adsorptionsmessungen lassen sich nur dann angenähert verstehen, wenn man eine Quantenausbeute von ungefähr 1 annimmt.

Auf Grund der in der Literatur vorhandenen Versuchsdaten über die sogenannte Supersensibilisierung und eigener Messungen wurde der Begriff «Supersensibilisator» als physikalisch wenig sinnvoll erkannt und sein Einfluß auf die Sensibilisierung besser als Kosensibilisator diskutiert. Hiernach ist es seine Aufgabe, eine Rekombination des durch Licht angeregten Triplettzustandes des adsorbierten Farbstoffmoleküls weitgehend zu unterdrücken, so daß mit einer höheren Quantenausbeute des eingestrahlten Lichtes zu rechnen ist.

Bemerkenswert ist ferner die Tatsache, daß die sensibilisierende Wirkung eines Farbstoffes durch einen anderen Farbstoff sowohl erhöht als auch erniedrigt werden kann. So wurde unter den hier vorliegenden Versuchsbedingungen gefunden, daß der in Gegenwart von Rhodamin B durch 550 nm Licht verursachte anodische Photostrom im Zinkoxid durch Methylenblau erniedrigt wurde. Hingegen blieb derselbe Photostrom durch eine gleichzeitige Anwesenheit von Uranin (Na-Fluoreszein) praktisch unverändert. Wie fernerhin erste orientierende Experimente gezeigt haben, wird die sensibilisierende Wirkung gewisser Farbstoffe sowohl im sauren als auch im basischen pH-Bereich teilweise drastisch erniedrigt. *Autoreferat*

Chronik

Erteilung der Bourse Burrus des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung. Der Schweizerische Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung erteilt jedes Jahr die Bourse Burrus (dotiert mit Fr. 35000.–), um einem vielversprechenden Forscher während eines Jahres zu ermöglichen, sich unbelastet von andern Aufgaben Forschungsarbeiten zu widmen, die der Schweizerische Nationalfonds als förderungswürdig erachtet. Die Bourse Burrus wird im Zyklus einem Forscher aus dem Gebiete der Geistes-, Natur-, medizinisch-biologischen und technischen Wissenschaften erteilt. 1970 sind die technischen Wissenschaften an der Reihe, und der Forschungsrat hat Dr. Paul Rys, Oberassistent am Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH Zürich, als diesjährigen Preisträger gewählt. Der Schweizerische Nationalfonds unterstützt damit das Forschungsprogramm, das Dr. Rys über das Themendreieck Diffusion–Adsorption–Reaktion begonnen hat. Dieses Gebiet ist sowohl für das Verständnis der tieferen Grundlagen von Färbevorgängen auf Textilfasern und anderer Probleme der Textilchemie, die am Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH Zürich seit mehreren Jahren intensiv untersucht werden, wie auch für die heterogene Katalyse chemischer Reaktionen von großer Bedeutung.

Universität Bern. Dr. Gerd Herziger, Privatdozent für angewandte Physik, wurde zum a.o. Professor befördert.

Universität Zürich. Prof. Dr. A. Dreiding, Extraordinarius *ad personam* für Organische Chemie, und Prof. Dr. C. H. Eugster, ebenfalls Extraordinarius für Organische Chemie, wurden zu Ordinarien befördert. – Als ordentlicher Professor für Anorganische Chemie wurde Assistenzprofessor Dr. H. Werner gewählt. – Zum Extraordinarius befördert wurden Assistenzprofessor Dr. W. von Philipsborn für Organische Chemie, Professor Dr. J. Kägi für Biochemie und Assistenzprofessor Dr. Ch. Blatter für Mathematik. – Es haben sich habilitiert: Dr. H. J. Brandenberger für das Gebiet der chemischen Toxikologie an der medizinischen Fakultät und Dr. V. Dose für das Gebiet der Experimentalphysik.

Gastdozenten an der ETH Zürich. Professor C. D. Walshaw, University Lecturer in Atmosphere Physics, Oxford, hält vom Januar bis Juni 1970 an der Abteilung für Mathematik und Physik Vorlesungen über atmosphärische Strahlungen. – Prof. Dr. J. Rais, Inhaber des Lehrstuhles für Textilchemie an der Technischen Hochschule für Maschinenbau und Textilindustrie in Liberec (Tschechoslowakei), wird während des Sommersemesters 1970 an der Abteilung für Chemie über die Grundlagen von Färbevorgängen lesen. – Professor G. Salton, Department of Computer Science, Cornell University, Ithaca (USA), wird der Fachgruppe Computer-Wissenschaften der Abteilung für Mathematik und Physik während des Studienjahres 1970/71 seine Fachkenntnisse auf dem Gebiet des

«Information Retrieval» zur Verfügung stellen. – Prof. Dr. K. L. CHUNG, Department of Mathematics, Stanford University, Stanford (USA), wird vom April bis September an der Abteilung für Mathematik und Physik Vorlesungen auf dem Gebiet der Wahrscheinlichkeitstheorie (Markov-Prozesse) halten.

Sandoz AG, Basel. Der Verwaltungsrat hat auf den 1. Januar 1970 MAX HEDIGER zum Mitglied des Direktionskomitees ernannt. Zu Direktoren wurden ernannt Dr. JAKOB BENZ, Dr. med. BOTOND BERDE, Dr. ERNST JUCKER, Dr. ADOLPHE KAUFMANN und Dr. MARC MORET.

Erweiterung des Instituts für Holzforschung an der ETH Zürich. Das im Jahre 1958 an der ETH Zürich gegründete Institut für Mikrotechnologische Holzforschung ist durch neue Laboratorien an der Binzstraße 39 auf das Dreifache der früheren Raumkapazität erweitert worden. In den neuen, 750 m² umfassenden Räumlichkeiten mit zahlreichen neuen Apparaten forschen 15 wissenschaftliche und technische Mitarbeiter auf den Gebieten Holzschutz und Holzwerkstoffe. Die technische Grundausrüstung dieser Laboratorien ist der ETH Zürich in großzügiger Weise von der Monsanto Research S.A. geschenkt worden, die übrigens der ETH seit langem jedes Jahr Stipendien zur Verfügung stellt. Durch diese Erweiterung wächst der Gesamtbestand des Instituts auf 12 akademische und 15 technische Mitarbeiter, wobei die angestammten Forschungssektoren Holzbiologie und Holzphysik im Land- und Forstwirtschaftlichen Gebäude der ETH verbleiben.

Informationen

Schweizer Mustermesse. Die diesjährige Schweizer Mustermesse in Basel wird vom 11. bis 21. April durchgeführt.

Veranstaltungen der Europäischen Föderation Korrosion im Jahre 1970. 7./8. April: in Düsseldorf: Internationale Tagung «Korrosion in Müll- und Abfallverbrennungsanlagen». – 28./29. Mai in Liège: Tagung über «Phénomènes de Corrosion et d'Anticorrosion». – 4./5. Juni in London: Conference on «Protection of Metal in Storage and Transit», in Conjunction with 4-Day Industrial Finishing and Anti-Corrosion Exhibition. – 14. bis 17. September in Ferrara: 3. SEIC (Symposium Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion). – 17. bis 19. November in Prag: Internationale Tagung zum 20. Gründungsjubiläum des G. V. Akimov-Instituts mit dem Thema «Schutz von Stahlbauten gegen atmosphärische Korrosion». – 1. bis 3. Dezember in Budapest: 3. Galvanotechnisches Symposium. Näheres ist zu erfahren bei der Europäischen Föderation Korrosion, Dechema, Postfach 97 01 46, D-6 Frankfurt am Main.

Analytica 70. Auf dem Münchner Messegelände findet in der Zeit vom 29. April bis 2. Mai 1970 die Analytica 70 – Internationale Fachausstellung für Biochemische Analyse – statt, in Verbindung mit einer Tagung unter der Leitung von Prof. Dr. E. WERLE, München. Auskunft erteilt das Sekretariat: PD Dr. H. SCHIEVELBEIN, Institut für Klinische Chemie und Klinische Biochemie der Universität München, Nußbaumstraße 20, D-8000 München 15.

Internationale Kautschuk-Tagung. Die Association Française des Ingénieurs du Caoutchouc et des Plastiques veranstaltet vom 1. bis 5. Juni 1970 in Paris die Internationale Kautschuk-Tagung. Sie findet gleichzeitig mit der Europäischen Kunststoff-Tagung statt. Auskunft und Anmeldung bei Dr. JEAN LE BRAS, Conférence Internationale du Caoutchouc, 42, rue Scheffer, Paris 16e.

IUPAC-*Symposium über Photochemie.* In St. Moritz wird vom 12. bis 18. Juli das 3. IUPAC-Symposium über Photochemie durchgeführt. Interessenten erfahren Näheres bei Professor D. BRYCE-SMITH, Department of Chemistry, University of Reading, Whiteknights Park, Reading (England).

14. Jahreskongreß der Gemeinschaft für Qualitätskontrolle. Die Schweizerische Gesellschaft für Qualitätsförderung (SGQF) organisiert vom 16. bis 18. Juni 1970 in Lausanne den 14. jährlichen Kongreß der Europäischen Vereinigung für Kontrolle der Qualität (EOQC). Er steht unter dem Motto: «Metrologie – Qualität – Daten» und steht in Verbindung mit einer Fachausstellung im Palais de Beaulieu. Interessenten wenden sich an das Sekretariat EOQC, Kongreß 1970, Postfach 911, 1001 Lausanne.

Symposium on Dynamic Studies with Radioisotopes in Clinical Medicine and Research. Die Internationale Atom-Energie-Organisation (IAEO) veranstaltet dieses Symposium vom 31. August bis 4. September 1970 in Rotterdam. Unterlagen für die Anmeldung können von in der Schweiz domizilierten Personen bezogen werden bei der Abteilung für Wissenschaft und Forschung des EID, Könizstraße 74, 3021 Bern, Tel. 031 61 57 91.

IV. International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems. Im St. Catherine's College in Oxford (England) findet vom 26. August bis 2. September 1970 die obengenannte Tagung statt als NATO Advanced Study Institute. Führende Experten auf den Gebieten der Biochemie, Biophysik und der Magnetischen Resonanzmethoden werden einführende Referate halten. Auskunft erteilt Professor R. E. RICHARDS F. R. S., Physical Chemistry Laboratory, South Parks Road, Oxford OX13 QZ (England).

2nd International Conference on Organic Solid State Chemistry. Die International Union of Crystallography und die IUPAC veranstalten diese Tagung gemeinsam vom 14. bis 18. September 1970 in Rehovot (Israel). Näheres ist zu erfahren bei Dr. M. D. COHEN, Weizmann Institute of Science, Rehovot (Israel).

3. Europäisches Fluorsymposium. Das 3. Europäische Fluorsymposium wird in der Zeit vom 14. bis 17. September 1970 in Aix-en-Provence (Frankreich) durchgeführt. Folgende Themen sind vorgesehen: Kinetische und katalytische Aspekte der Fluorchemie – magnetische und optische Eigenschaften von Fluoriden; Spezifität fluorierter Lösungen in der Elektrochemie; hochfluorierte Molekülverbindungen; biologische Eigenschaften von Fluorverbindungen; neueste physikalische Analysenverfahren. Auskunft erteilt das Sekretariat des Europäischen Fluorchemie-Symposiums, DPC/BHU, Cen Saclay, PB No. 2, F-91 Gif-sur-Yvette (Frankreich).

Chemie-Ausstellung in Moskau. Die Handelskammer der UDSSR organisiert unter Mitwirkung weiterer Institutionen vom 10. bis 24. September 1970 in Moskau eine internationale Ausstellung, auf der Apparate und Produkte der chemischen Industrie gezeigt werden. Anfragen sind zu richten an die NOWEA, Düsseldorfer Messegesellschaft mbH, Postfach 102 03, D-4 Düsseldorf.

V. Internationales Symposium über Kohlenhydratchemie. Vom 17. bis 22. August 1970 findet in Paris das V. Internationale Symposium über Kohlenhydratchemie statt. Das Programm umfaßt 30 Vorträge und 12 «round-table»-Diskussionen. Auskunft und Anmeldung bei F. PERCHERON, 4, avenue de l'Observatoire, F-75 Paris VIe.

1. Tagung der European Association for Cancer Research. Die erste Tagung der European Association for Cancer Research wird vom 14. bis 17. September 1970 in Brüssel durchgeführt. Neben freien Kurzvorträgen sind Symposien mit folgenden Themen geplant: Krebs-Immunität; Mechanismus der Chemotherapie; neue Wege der Krebs- Strahlentherapie; neue chemische Carcinogene. Auskunft und Anmeldung bis spätestens 1. April 1970 bei Professor M. VANDEPUTTE, General Secretary, First Meeting European Association for Cancer Research, Rega Institute, Minderbroederstraat 10, Leuven (Belgien).

Conference on Crystal Growth and Epitaxy from the Vapour Phase. Die Sektion für Kristallwachstum der Schweizerischen Gesellschaft für Kristallographie veranstaltet in Zusammenarbeit mit dem Comité International de la Croissance Cristalline vom 23. bis 25. September 1970 eine Konferenz mit dem oben-

genannten Thema in der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Auskunft erteilt Dr. E. KALDIS, Laboratorium für Festkörperphysik der ETH, Gloriastraße 35, 8006 Zürich.

8. Internationales Symposium über Gas-Chromatographie. Die Gas Chromatography Discussion Group des Institute of Petroleum organisiert in Zusammenarbeit mit dem Institute of Chemistry of Ireland das 8. Internationale Symposium über Gas Chromatography. Es findet vom 28. September bis 2. Oktober 1970 in Dublin (Irland) statt und steht in Verbindung mit einer Ausstellung chromatographischer Geräte. Auskunft erteilt C. H. MAYNARD, Executive Secretary of the Organizing Committee, Institute of Petroleum, 61 New Cavendish Street, London W1M 8AR (England).

Tagung über Peptide und Proteine. Die Belgische Gesellschaft für Biochemie und die Deutsche Gesellschaft für Biologische Chemie veranstalten gemeinsam am 15. und 16. Januar 1971 in Lüttich eine Tagung mit dem Hauptthema «Peptide und Proteine», dazu ein Kolloquium über Antigene und Antigenität. Vorgesehen sind folgende Themen: Chemische Synthese der Peptide und Proteine; Sequenzanalyse; Kollagen, Elastin und Muskelstrukturproteine. Anfragen sind zu richten an Prof. Dr. CL. LIEBECQ, 1, rue des Bonnes Villes, B-4000 Liège (Belgien).

Engineering 71. In London finden vom 21. bis 29. April drei verschiedene Veranstaltungen unter dem gemeinsamen Titel «Engineering *71*» statt, nämlich die «International Welding and Metal Fabrication Exhibition», die «International Engineering and Marine Exhibition» und die «Engineering Materials and Design Exhibition». Näheres ist zu erfahren von der Industrial and Trade Fairs Ltd., Commonwealth House, New Oxford Street, London W.C.1.

Bioinorganic Chemistry ist eine neue Zeitschrift, die eine Verbindung zwischen Anorganikern und Biochemikern herstellen soll. Sie veröffentlicht Forschungsergebnisse über Chemie, Struktur und Funktion von Metallenzymen und Komplexverbindungen von biologischem Interesse, Wechselwirkung anorganischer Verbindungen mit Proteinen und Nukleinsäuren, enzymatische und nichtenzymatische Biochemie kleiner Moleküle, Untersuchung elementarer biokatalytischer Prozesse, grundlegende Aspekte der Enzymwirkung, Enzymmodelle, präbiotische Synthese biologisch wichtiger organischer Verbindungen, Funktion und Verteilung von Spurenelementen im lebenden Organismus. Herausgeber ist Prof. Dr. G. N. SCHRAUZER, La Jolla (Kalifornien). Die Zeitschrift erscheint im Verlag der American Elsevier Publishing Company, Inc., New York.

Deutsch-englische verfahrenstechnische Gemeinschaftstagung über «Blasen und Schäume». Für die Zeit vom 21. bis 24. September 1971 ist eine zweite gemeinsame Tagung der Verfahrenstechnischen Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure und The Institution of Chemical Engineers (London) vorgesehen. Sie wird im Rahmen des Jahrestreffens 1971 der Verfahrensingenieure in Nürnberg durchgeführt werden und das Thema «Blasen und Schäume» behandeln. Vortragsanmeldungen können bis zum 31. März 1970 an die Verfahrenstechnische Gesellschaft (VTG) im Verein Deutscher Ingenieure, Postfach 1139, D-4 Düsseldorf, gesandt werden.

Cytobiologie. Das erste Heft der Zeitschrift *Cytobiologie*, Organ der Deutschen Gesellschaft für Elektronenmikroskopie, ist bei der Wissenschaftlichen Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, erschienen. Herausgeber: G. DREWS, Freiburg, G. PETRY, Marburg, W. VOGELL, Marburg, und K. E. WOHLFAHRT, Bonn. Die Zeitschrift erscheint in zwangloser Folge in einzelnen Heften, die zu Bänden von etwa 500 Seiten Umfang zusammengestellt werden. Der Preis beträgt pro Band DM 120,–.

Landis & Gyr und Zivy gründen eine neue Gesellschaft in Frankreich. Der Landis & Gyr-Konzern, Zug, und die Gruppe Zivy & Cie, Paris und Basel, haben unter der Bezeichnung ACIR (Appareils et Composants pour l'Industrie et la Recherche) eine neue Gesellschaft mit Hauptsitz in Paris gegründet. Diese übernimmt ab 1970 in Frankreich den Vertrieb und die technische Beratung für die Produkte der Firmen Excelsior Park, St-Imier; Jaquet, Basel; SAIA, Murten; Sodeco, Genf; Zivy, Basel und Frankreich.

Neuer französischer Chemie-Konzern. Die bereits im Herbst des letzten Jahres in Aussicht genommene Zusammenlegung der namentlich im Bereich der pharmazeutischen Industrie tätigen Roussel-Uclaf S. A. mit der Gruppe der Société Centrale de Dynamite ist nach langwierigen Verhandlungen zustande gekommen. Damit entsteht ein neuer bedeutender französischer Chemiekonzern, dessen Jahresumsatz auf 2,1 Milliarden fFr. veranschlagt wird.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Der Vorstand hat beschlossen, die Zweckbestimmung des 1960 gegründeten *Wilhelm-Buser-Fonds* abzuändern. Die wesentlichen Bestimmungen der neuen Fassung des Reglementes lauten:

1. Das Kapital des Buser-Fonds soll nicht weniger als 100 000 Franken betragen.
2. Aus diesem Kapital und dessen Zinsen kann jährlich ein Preis in der Höhe von 4000 Franken für hervorragende Arbeiten auf einem Gebiet der Chemie erteilt werden, das zuvor vom Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes bestimmt wird. Der Preis heißt:

   Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

   und kann ausnahmsweise geteilt an zwei Bewerber verliehen werden, wenn deren Arbeiten von der begutachtenden Kommission als gleichwertig angesehen werden. Es werden persönliche Bewerbungen wie auch Vorschläge von Drittpersonen berücksichtigt. Die Kandidaten sollen am Tage der Einreichung der Bewerbung das 40. Altersjahr noch nicht vollendet haben. Die Arbeit muß in der Schweiz ausgeführt worden sein oder von einem Schweizer Bürger im Ausland stammen. Hochschulprofessoren und Privatdozenten kommen als Bewerber nicht in Frage.

   Die Kommission, welche über die Zuteilung des Preises entscheidet, wird vom Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes eingesetzt. Es gehören ihr zwei Mitglieder des Vorstandes des Verbandes sowie drei schweizerische Fachexperten an.
3. Restliche Beträge im Rahmen der unter 1. und 2. aufgeführten Gegebenheiten können zur Deckung von Reise- und Aufenthaltskosten beim Besuch von Tagungen zugesprochen werden. Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes befindet über die Zusprechung solcher Beiträge.

Der Preis soll erstmals anläßlich der Feier zum fünfzigjährigen Bestehen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 28./29. August 1970 in Bern für eine Arbeit aus dem Gebiet der

Analytischen Chemie

verliehen werden.

Vorsitzender der begutachtenden Kommission ist Prof. Dr. W. SIMON, Laboratorium für organische Chemie der ETH, Universitätstraße 6/8, 8006 Zürich. Ihm sind bis spätestens *1. Juli 1970* die Arbeiten einzureichen. Professor SIMON erteilt auch gewünschte Auskünfte.

Neue Mitglieder

Dr. Bernhard Bürki, 23, route du Stand, 1260 Nyon
J. Cantaluppi, stud. chem., Höhenweg 30, 4102 Binningen
P. Degiampietro, stud. chem., Wilhalde 444, 5504 Othmarsingen
J. Ellenberger, stud. chem., Einschlagweg 4, 3400 Burgdorf
Dr. Robert Duschinsky, c/o Schweizerisches Institut für experimentelle Krebsforschung, Bugnon 21, 1000 Lausanne
P. Fankhauser, stud. chem., Höchsträß 24, 3065 Bolligen
Andreas Gardi, lic. chem., Sahlistraße 41 a, 3012 Bern
Rudolf Geiger, dipl. Chem., Nordstraße 393, 8037 Zürich
John R. Günter, lic. chem., Toblerplatz 5, 8044 Zürich
E. Habegger, stud. chem., Steinmattstraße 20, 4552 Derendingen
H. Heiz, stud. chem., Ensingerstraße, 3006 Bern
M. Hermann, stud. chem., Leiern, 3054 Schüpfen
Peter Hilty, dipl. Ing.-Chem. ETH, Saurenbachstraße 51, 8708 Männedorf
Rüdiger Hoffmann, dipl. Chem. HTL, c/o Brandverhütungsdienst für Industrie und Gewerbe, Nüschelerstraße 45, 8001 Zürich
Hermann Kiener, stud. chem., Habstetten, 3065 Bolligen
Ruedi Kropf, stud. chem., Alemannenweg 6, 4000 Basel
P. Lenzin, stud. chem., Rosengartenhalde 6 a, 6000 Luzern
U. Marti, stud. chem., Weiermattstraße 36, 3027 Bern
P. Roth, stud. chem., Aarwangenstraße 60, 4900 Langenthal
U. Salzmann, stud. chem., Eschenhof, 3236 Gampelen
Dr. Heribert Schredt, Immenbachstraße 35, 4125 Riehen
M. Walliser, stud. chem., c/o B. Schertenleib, Uferweg 22, 3400 Burgdorf
U. Weber, stud. chem., Werkgasse 45, 3018 Bern

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Adreßänderungen

Wir bitten die Mitglieder, Adreßänderungen direkt dem Verlag Sauerländer AG, 5001 Aarau, mitzuteilen.

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Dezember 1969, verglichen mit Dezember des Vorjahres, folgende Ausfuhren / Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapitel	Export Dez. 1969	Export Total Jan. bis Dez. 1969	Export Dez. 1968	Export Total Jan. bis Dez. 1968	Import Dez. 1969	Import Total Jan. bis Dez. 1969	Import Dez. 1968	Import Total Jan. bis Dez. 1968
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	28	5794	75145	5189	58334	21639	236606	18197	216535
Organische chemische Erzeugnisse	29	165863	1492324	88366	1184038	76948	835834	61081	677018
Pharmazeutische Erzeugnisse	30	74194	858111	61196	763875	16295	169572	13931	152308
Chemische Düngemittel	31 *a*	65	1385	130	2679	3554	52756	3815	51538
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	32	78327	873634	57160	770802	17531	185761	12935	157492
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	33	16260	191977	12676	161997	8539	95621	7437	84688
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	34	8189	105846	6100	83711	6610	72845	5568	62215
Eiweißstoffe und Klebstoffe	35	834	9631	592	8156	2402	27240	2190	22731
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen; leicht entzündliche Stoffe	36 *b*	504	5494	113	4056	403	19035	513	5950
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	37 *c*	100	798	50	655	788	9350	593	8938
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	38	31635	395246	28294	260260	12111	153332	10746	125413
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	39 *d*	19950	245161	15368	203180	42438	491929	34542	392074
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div. *e*	4894	57370	4538	52230	21633	222959	19204	206019
Total		406609	4312122	279772	3553973	230891	2572840	190752	2162919
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+45,3	+21,3	+2,8	+14,7	+21,0	+19,0	+28,2	+10,7

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* 1502.10, 1503.10, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. – *17* 1702.18. – *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, 2707.32, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01

Schweizerische Gesamtausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Dezember 1969, kumulativ für Januar bis Dezember 1969, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	Dezember 1969	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Dez. 1969	Dezember 1968	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Dez. 1968
Maschinen und Apparate	470 970	24,3	4 506 395	387 453	24,7	3 808 116
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	117 493	6,1	1 267 591	97 849	6,2	1 088 227
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	85 715	4,4	825 671	70 196	4,5	713 035
Diverse Fahrzeuge	19 679	1,0	142 952	11 876	0,7	121 794
Diverse Metalle	112 647	5,8	1 202 533	88 965	5,7	1 028 831
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	69 536	3,6	709 297	68 712	4,4	755 001
Uhren	245 762	12,7	2 478 697	223 821	14,3	2 316 728
Chemische Erzeugnisse	**406 609**	**21,0**	**4 312 122**	**279 772**	**17,8**	**3 553 973**
Textilien (ohne Position 5910.01)	157 625	8,2	1 783 423	135 716	8,6	1 536 001
Übrige Warengruppen	248 842	12,9	2 780 380	205 691	13,1	2 427 780
Total	1 934 878	100,0	20 009 061	1 570 051	100,0	17 349 486
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 23,2		+ 15,3	+ 8,1		+ 14,4

Schweizerische Gesamteinfuhr

Warengruppen	Dezember 1969	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Dez. 1969	Dezember 1968	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Dez. 1968
Maschinen und Apparate	250 783	11,6	2 281 104	190 088	11,0	1 964 666
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	132 788	6,1	1 266 146	93 768	5,4	1 007 940
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	50 900	2,3	525 760	38 281	2,2	407 332
Diverse Fahrzeuge	200 690	9,3	2 137 863	152 693	8,9	1 973 449
Diverse Metalle	290 997	13,4	2 742 735	208 323	12,1	2 059 639
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	76 048	3,5	790 488	67 544	3,9	755 466
Uhren	12 967	0,6	138 239	10 298	0,6	108 330
Chemische Erzeugnisse	**230 891**	**10,6**	**2 572 840**	**190 752**	**11,0**	**2 162 919**
Textilien (ohne Position 5910.01)	168 561	7,8	2 112 288	156 230	9,0	1 774 747
Übrige Warengruppen	753 946	34,8	8 166 898	620 320	35,9	7 210 389
Total	2 168 571	100,0	22 734 361	1 728 297	100,0	19 424 877
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 25,5		+ 17,0	+ 16,6		+ 9,2

Israel. Die israelische Regierung hat am 11. Januar 1970 eine Importdrosselung dekretiert. Das israelische Kabinett verabschiedete eine Regierungsverordnung, nach der Importeure vom 12. Januar 1970 an die Hälfte des Preises der von ihnen eingeführten und für den Inlandverbrauch bestimmten Waren bei Banken für die Dauer von sechs Monaten deponieren müssen.

Sudan. Die Importeure von Nahrungsmitteln, Rohstoffen, Chemikalien, Fertigprodukten usw. wurden mit der «Importers Registration Act» vom 13. September 1969 verpflichtet, sich in ein vom Ministry of Supply zu führendes «Commercial Register» einzutragen. Die Eintragungspflicht erstreckt sich sowohl auf die bisherigen wie auf die neuen Importeure.

Paraguay. Die Banken von Paraguya wurden am 12. November 1969 von der Zentralbank angewiesen, keine Kredite mehr für die Importfinanzierung von nicht lebenswichtigen Artikeln zu gewähren.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 10: *Phenolic Resins to Polyelectrolytes*. Herausgegeben von H. P. Mark, N. G. Gaylord und N. M. Bikales. XV + 861 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 470 s (Subskription 350 s). – Der von 44 Autoren bearbeitete 10. Band der Enzyklopädie behandelt eine Reihe von wichtigen Kunststoffen: die Phenoplaste, die aromatischen Epoxyharze vom Typ der Araldite, die Phosphor enthaltenden Polymeren, die Polyacetale, die Polyalkylen- und Polyarylensulfide, die Polyalkylidene und das Gesamtgebiet der Polyamide, unterteilt in Polyamidfasern und Polyamidkunststoffe. In weiteren Kapiteln werden die Polyaminotriazole, die Polyanhydride und die Polycarbonate besprochen. In die Besprechung der Kunststoffe sind die zu ihrer Herstellung benötigten Zwischenprodukte und Zusatzstoffe, wie die Phenole, die Weichmachungsmittel, die Pigmentfarbstoffe und Polyazoverbindungen, eingeschlossen. Bei den Verarbeitungsverfahren ist die Rohrherstellung sowohl aus Thermoplasten wie Duroplasten mit Glasfaserverstärkung eingehend beschrieben. Sehr lesenswert sind die Ausführungen über Polarographie, Polyelektrolyte und Polyelektrolytkomplexe. Die hochwärmebeständigen Polymeren vom Typ der Polybenzoxazinone und Polybenzthiazole werden wie die Polyamine relativ kurz, aber ausreichend abgehandelt. Den Polyblends wird eine ausführliche Besprechung gewidmet. Als besonders wertvoll erscheinen die Kapitel über Polyamidfasern und -kunststoffe und über die Polycarbonate, die nicht nur die Herstellung, Verarbeitung und Eigenschaften, sondern auch die Reaktionskinetik behandeln. Bei der Photopolymerisation und Photovernetzung wäre eine etwas eingehendere Beschreibung erwünscht. Gesamthaft gesehen macht auch der vorliegende Band der Enzyklopädie den gleichen guten Eindruck wie die bisherigen Bände. Die Literatur ist teilweise bis 1967 berücksichtigt, und die übersichtlichen Tabellen und Abbildungen ermöglichen eine rasche Orientierung. Das Werk gehört in jede größere Kunststoffbibliothek. *H. Hopff*

Organic Reaction Mechanisms 1968. Herausgegeben von B. CAPON und C. W. REES. XII + 583 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 180 s. – Dieser vierte Band der Jahresbücher, die sich zum Ziele setzen, einen Überblick der im Laufe eines Jahres erschienenen Arbeiten über Mechanismen organischer Reaktionen zu vermitteln, erfaßt den Zeitraum zwischen Dezember 1967 und November 1968. Den Referaten liegen 3500 Publikationen zugrunde. Diese Fülle an Informationen wurde analog den früheren Bänden in 14 Kapitel unterteilt (Carbonium-Ionen; Nukleophile aliphatische Substitution; Elektrophile aliphatische Substitution; Eliminierungsreaktionen; Additionsreaktionen; Nukleophile aromatische Substitution; Elektrophile aromatische Substitution; Molekulare Umlagerungen; Radikalreaktionen; Carbene und Nitrene; Reaktionen von Aldehyden und Ketonen; Reaktionen von Säuren und deren Derivate; Photochemie; Oxydation und Reduktion). Der dargebotene Stoff umspannt ein so weites Gebiet, daß die Lektüre des ganzen Werkes die Interessensphäre eines einzelnen Lesers übersteigt. Ein sorgfältig angelegtes Inhaltsverzeichnis, welches auch die früher erschienenen Bände umfaßt, machen die als Übersichten konzipierten Bände aber zu einem wertvollen Nachschlagewerk eines Stoffgebietes, das zum Teil nur schwer aus den Registerbänden des *Centralblattes* oder der *Chemical Abstracts* herausgesucht werden kann. Der präparativ tätige Chemiker, für den die Kenntnis der Reaktionsmechanismen mehr Hilfsmittel als Selbstzweck ist, vermißt die Berücksichtigung einiger neuer synthetischer Fortschritte. Als Beispiel hiefür sei angeführt, daß die Übersicht von L. HORNER über die PO-aktivierte Olefinierung in *Fortschr. chem. Forsch.* 7 (1966) 1 in diesem und in früheren Bänden nicht Erwähnung gefunden hat. Es ist aber zu verstehen, daß die Beschränkung auf Arbeiten, die sich spezifisch mit Mechanismen beschäftigen, durch den gegebenen Umfang des Buches diktiert wird. *O. Schindler*

Advances in Organic Chemistry. Methods and Results, Vol. 5. Herausgegeben von E. C. TAYLOR und H. WYNBERG. 432 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 215 s. – Nach einem Unterbruch von vier Jahren – der 5. Band erschien 1965 – liegt nun der 6. Band der Reihe *Advances in Organic Chemistry* vor. Er enthält vier Übersichtsreferate. Im ersten Beitrag behandeln P. J. GARRATT und M. V. SARGENT die Herstellung mono- und polyzyklischer, nichtbenzolischer konjugierter Kohlenwasserstoffe, welche der $4n$- bzw. $(4n+2)$ π-Elektronenreihe angehören (108 Seiten, 375 Zitate). Dank der umfassenden Dokumentation gibt der Artikel dem Interessenten eine willkommene Literaturzusammenstellung. Allerdings ist es erstaunlich, daß in einem 1969 erscheinenden Buch die Literatur ab September 1966 bereits nur noch in einem Anhang berücksichtigt wird und hier die letzten Zitate vom September 1967 stammen. Im nächsten Beitrag beschreibt J. TSUJI organische Synthesen mittels Edelmetallverbindungen, vor allem mittels Palladiumverbindungen, z. B. Reaktionen, bei denen zweiwertige Palladiumverbindungen reduziert werden (Oxidationen von Olefinen, Vinylierungen usw.) oder palladiumkatalysierte Carbonylierungen und Decarbonylierungen. Ferner werden noch kurz homogene Hydrierungen, Hydrosilierungen, Additionen an Olefine und Acetylene sowie Trennungen von Diastereomeren mit Edelmetallkomplexen behandelt. Neun charakteristische experimentelle Vorschriften illustrieren den 147 Seiten umfassenden Artikel. Auch hier ist nur die bis Ende 1966 in Japan zugängliche Literatur berücksichtigt (346 Zitate). Wiederum werden in Form eines Anhangs zusätzliche neuere (zum Teil bis 1968) und ältere Zitate zusammengestellt. Leider fehlen praktisch vollständig Hinweise auf die gerade auf diesem zum Teil technisch sehr wichtigen Gebiet umfangreiche Patentliteratur. In einem dritten Beitrag geben J. J. ANDERSON, J. P. PETROVICH und M. M. BAIZER auf 27 Seiten (64 Zitate, bis 1967) einen kurzen Überblick über die elektrochemische Herstellung zyklischer Verbindungen, eine synthetische Methode, über die bisher noch nicht zusammengefaßt referiert wurde. Neben der Behandlung anodischer und kathodischer Zyklisierungen werden in einem weiteren Kapitel auch einige Beispiele besprochen, bei denen ein elektochemisch hergestelltes Zwischenprodukt in einer Folgereaktion mit einer weiteren Komponente einen Ring bildet. Fünf praktische Vorschriften beschließen den Artikel. Schließlich enthält dieser Band eine Übersicht über die Verwendung von Dimethylsulfoxid (DMSO) in der organischen Synthese von T. DURST (104 Seiten, 259 Zitate, bis Anfang 1968). Obwohl bereits verschiedene Zusammenfassungen über einzelne Aspekte des DMSO erschienen sind, ist die vorliegende Arbeit sehr wertvoll, da sie in sauberer systematischer Gliederung ein Gesamtbild der Möglichkeiten gibt, die das DMSO als Reaktionspartner in der organischen Synthese bietet. Auch hier wird der Beitrag durch einen experimentellen Teil ergänzt, der die verschiedenen synthetischen Verfahren an zehn typischen Beispielen illustriert. Wie üblich schließt der Band mit einem Autoren- und Sachregister sowie dem Index der bisher in den Bänden 1 bis 6 erschienenen Beiträge. Gegenüber dem letzten Band umfaßt der vorliegende knapp 100 Seiten mehr, was sich in einer Verdopplung des Preises ausdrückt. Trotzdem bringt auch der 6. Band, wie seine Vorgänger, eine weitere und sehr wertvolle Bereicherung dieser nützlichen Sammlung von Information über neuere Entwicklungen in der synthetischen organischen Chemie. *O. Stamm*

Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHMER), Vol. 18: *Shale Oil to Steroids.* Herausgegeben von A. STANDEN. 2. Auflage. XIV + 896 Seiten. Interscience/Wiley, New York/London 1969. Gebunden 470 s (Subskription 350 s). Der vorliegende 18. Band der Enzyklopädie behandelt wiederum eine Reihe von wichtigen Stichworten, die von 50 Autoren bearbeitet wurden. Von organischen Produkten werden neben dem Schieferöl Schellack, veredelte Fette *(shortenings)*, Seide, Seifen, Lösungsmittel, Sorbinsäure, die Spandexfasern, Stärke und die Steroide besprochen. Die anorganischen Verbindungen sind mit Silicium, Silber, Natrium und Stahl vertreten. Eingehende Darstellungen finden die Zerkleinerungsoperationen, die Teilchengrößenbestimmung und die verschiedenen Trennungsverfahren. Weitere Kapitel behandeln die Luftverschmutzung durch Gase und Dämpfe, die Sterilisation und Zerstäubung (Sprays). Auch die praktisch wichtigen Lötverfahren für Metalle werden berücksichtigt. Durch besonders gute Darstellung zeichnen sich die Besprechungen der Siliciumverbindungen, der Spandexfasern, des Stahls und der Steroide aus. Die Abbildungen und Kurven sind sehr klar und übersichtlich. Die Literaturangaben geben den Stand bis 1967 wieder. Sehr erfreulich ist die rasche Aufeinanderfolge der einzelnen Bände, so daß in absehbarer Zeit mit dem Abschluß des Werks gerechnet werden kann. Es liegt dann eine Gesamtübersicht über das ganze Gebiet der Chemischen Technologie vor, die in keiner Bibliothek fehlen sollte. *H. Hopff*

Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry, Vol. 1: *Theory.* Herausgegeben von J. A. DEAN und T. C. RAINS. XVI + 436 Seiten. Verlag Dekker, New York/London 1969. Gebunden $ 21.75. – Es ist vorgesehen, für die Flammenphotometrie, Atomabsorptionsspektroskopie und Atomfluoreszenz in drei Bänden über die Theorie, die Instrumentierung und Arbeitsmethoden sowie schließlich die Erfassung einzelner Elemente zu berichten. Im ersten vorliegenden Band werden die theoretischen Aspekte der drei Methoden, soweit sie für die praktische Arbeit von Interesse sind, von 16 Autoren in 13 Kapiteln behandelt. Erwartungsgemäß wird dabei den Vorgängen in der Flamme sowie den Störquellen, wie Wechselwirkungen in der Gasphase und in kondensierten Systemen, besondere Bedeutung zugemessen. Bei dem zur Diskussion stehenden Band haben zweifellos eine beachtliche Anzahl von kompetenten Persönlichkeiten mitgewirkt. Diese Tatsache führte denn auch dazu, daß das zwar sehr wertvolle Tatsachenmaterial in recht heterogener Präsentation mit etwas vielen Überschneidungen vorliegt. Aus diesen Gründen ist das Werk, in welchem die Literatur bis ins Jahr 1968 berücksichtigt ist, kaum als Lehrbuch zu bewerten. Im Gegensatz dazu bildet es zweifellos für Leser mit etwas Erfahrung auf den Gebieten der Flammenphotometrie, Atomabsorptionsspektroskopie und Atomfluoreszenz eine hervorragende Möglichkeit zur Vertiefung der Kenntnisse.

W. Simon

Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHMER). 2nd edition. Vol. 19: *Stilbene Derivatives to Terpenes.* Herausgegeben von A. STANDEN. XIV + 839 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 470 s (Subskriptionspreis 360 s). – Schon wenige Monate nach dem 18. liegt bereits der 19. Band der Enzyklopädie vor, der von fünfzig Fachleuten, überwiegend aus der Industrie, bearbeitet wurde. Weitaus den größten Umfang des Werks nehmen der Schwefel und die schwefelhaltigen Verbindungen ein: Schwefelsäure, Sulfaminsäure, Sulfolan, die medizinisch wichtigen Sulfonamide, die Schweflig- und Schwefelsäureester, die Sulfoxide, die aliphatischen und aromatischen Sulfosäuren. Von den letzteren werden nur die allgemeinen Darstellungsmethoden und Eigenschaften erwähnt, da die technisch wichtigen Sulfosäuren bei den speziellen Kapiteln besprochen werden. Die praktische Ausführung der Sulfierungs- und Sulfatierungsreaktionen ebenso wie die Sulfochlorierung und Sulfoxidation werden eingehend beschrieben. Auch die Schwefelfarbstoffe finden eine genügende und den neuesten Stand des Gebiets berücksichtigende Darstellung. Das gleiche trifft für die grenzflächenaktiven Substanzen *(surfectants)* zu, bei denen die physikochemischen Gesichtspunkte etwas zu kurz gekommen sind. Bei den Stilbenderivaten findet man außer den Stilbenfarbstoffen auch Hinweise auf die optischen Aufheller mit Stilbenstruktur. Außer dem Schwefel sind noch die Elemente Strontium und Tellur mit ihren

wichtigsten Verbindungen kurz beschrieben. Streptomycin und verwandte Antibiotika sowie Tee und Weinsäure sind Gegenstand ausführlicher Besprechung. Der Zuckerherstellung sind fast 100 Seiten eingeräumt, Teer und Pech jedoch nur 29. Besonders interessant sind die Kapitel über industrielle Stöchiometrie, Temperaturmessung, die Terpene, Styrol und die große Klasse der Styrolkunststoffe. Die Literatur ist meist bis 1967 berücksichtigt. Druck, Zeichnungen und Schemata zeichnen sich durch Klarheit und Übersichtlichkeit aus. Wenn die wenigen, noch fehlenden Bände erschienen sind, liegt eine ausgezeichnete Übersicht über das Gesamtgebiet der Chemischen Technologie vor, das in keiner größeren Bibliothek fehlen sollte. *H. Hopff*

La chimie organique par les exercices et les problèmes. Par R. Barlet et J.-L. Pierre. X + 532 pages. Collection enseignement de la chimie. Edition Gauthier-Villars, Paris 1968. Broché 48 F. – L'idée de ce livre est bonne. A l'approche des examens l'étudiant doit se rendre compte de ses véritables connaissances en chimie organique. Il ne suffit pas d'avoir appris son cours par cœur – il est indispensable de savoir l'appliquer aux problèmes actuels. Le livre de Barlet et Pierre se propose de donner à l'étudiant la possibilité de répéter systématiquement la chimie organique par des exercices seuls. Ceux-ci sont organisés en chapitres généraux (nomenclature, stéréochimie, liaisons, substitution, elimination) et spécifiques (alcanes, alcènes, alcynes, composés aromatiques – organo-métalliques, -hydroxylés, -carbonylés, -carboxylés, -azotés, substances naturelles) conformément au programme officiel français du nouveau certificat C_2. Deux chapitres supplémentaires (nomenclature et spectroscopie) donnent l'occasion d'effectuer un rappel des cours. A la suite des questions les réponses sont discutées en détail de sorte que l'étudiant puisse découvrir ses lacunes ou imprécisions de connaissance, ce qui constitue dans de nombreux cas un complément bienvenu du cours. – Dommage qu'il n'ait, suivant l'opinion du critique, pas entièrement atteint son but. En général on peut reprocher à ce livre un certain manque de vivacité qui en rend la lecture parfois ennuyeuse; l'on peut en voir une raison dans le fait que beaucoup des problèmes ne sont que des exercices pour l'exercice sans valeur réelement applicable. Quelques uns de ces problèmes s'étendent trop sur de petites questions non essentielles au problème principal. Il est admis, d'une part qu'il est souhaitable que les réponses aux questions posées à un futur chercheur épuisent le problème du point de vue de l'application logique du raisonnement en chimie organique, et que celui-ci ainsi soit amené à voir tout l'ensemble de problèmes accompagnant un problème central. Mais dans ce cas une rédaction plus stricte s'imposerait à ces questions partielles qui devraient stimuler l'analyse approfondie du problème primaire. D'autre part une plus grande précision pourrait parfois être apportée à la rédaction de certaines questions (que celles-ci soient compréhensibles au lecteur sans que celui-ci se voit obligé d'en consulter la réponse) et que la question ne soit pas formulé de façon scolaire mais telle qu'elle se poserait dans la réalité. Cette remarque étant également valable pour les réponses. – Bien que le livre s'adresse aux étudiants des semestres avancés son utilisation pourrait encore être élargie au profit de la catégorie des étudiants débutants par un regroupement en exercices faciles et difficiles; la forme semble-t-il pourrait également en être améliorée: trop facilement le lecteur est tenté de laisser glisser son regard sur le texte ou les dessins des solutions, peut-être aurait il mieux valu les cacher ailleurs. – Ces critiques mises à part les auteurs ont rassemblé un grand nombre de problèmes qui peuvent constituer une source d'éxemples profitables. *H. Wyler*

Polymerisation. Katalyse, Kinetik, Mechanismen. Von Gisela Henrici-Olivé und S. Olivé. Chemische Taschenbücher, Band 8. XVI + 228 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1969. Broschiert DM 18,–. – Für das Verständnis des Buches ist es sehr wertvoll, daß die Zielsetzung und der Rahmen des vorliegenden 8. Bandes der Reihe «Chemische Taschenbücher» durch die Autoren in ihrem Vorwort «Über dieses Buch» eingehender präzisiert wurde. – Die sehr schwierige Aufgabe, auf eingeengtem Raum einen Abriß der Chemie der Polymerenbildung zu entwerfen, wurde souverän, rationell und nicht ohne zulässiges Engagement erfolgreich gelöst. Vor allem der fortgeschrittene Student wird dank dieser Neuerscheinung in die Lage gebracht – bei begrüßenswertem niederem Anschaffungspreis – seine Handbibliothek seriös zu bereichern. – Wenn negative Kritik überhaupt, so könnte man diese an der etwas irreführenden Buchtitelwahl üben. Das Buch ist vom Umfang und Anteil her unter starker Betonung der Kinetik verfaßt worden, leider unter stellenweise zu starker Hintanstellung der rein chemischen Probleme (vgl. z.B. den Abschnitt 1.2 «Radikalbildung»). Die Probleme der Polymerisationsmechanismen und der Polymerisationsauslösung sind in der genannten Reihenfolge ebenfalls stärker gestrafft worden. Das Kapitel 4 «Polykondensation» ist sachlich informativ, der Buchtitel «Polymerisation» befindet sich jedoch mit diesem [ebenfalls] in keiner guten Übereinstimmung. – Die formalen Vorbehalte werden bei weitem durch die Tatsache aufgewogen, daß es den Autoren gelungen ist, ein komplexes Gebiet der Chemie sehr leicht verständlich und anregend darzustellen. Didaktisch wertvoll sind die Hinweise im jeweiligen «Anhang» zu den Kapiteln 1 und 2, der besseren Anschaulichkeit dienen sehr viele Tabellen, Diagramme und sehr sauber angefertigte Abbildungen. – Hervorzuheben ist das mit besonderer Sorgfalt verfaßte Kapitel 3 über die «Koordinative Polymerisation an Übergangsmetallen». – Die Literatur ist hinsichtlich Quantität gut gesichtet und ausgewogen berücksichtigt worden; man hat die Möglichkeit, bei speziellen Fragen wichtige Originalarbeiten rasch zu eruieren. Natürlich liegt es am eingeengtem Umfang des Buches, daß die Literatur nicht vollständig berücksichtigt werden konnte und der leichter zugänglichen Literatur ein gewisser Vorzug eingeräumt werden mußte. – Bei der wachsenden Bedeutung und starken Expansion der Probleme auf dem Gebiet der Chemie der Polymeren wird das vorliegende Buch, das hinsichtlich Inhalt, Ausstattung und Preis eine sehr geglückte Kombination darstellt, für eine weite Verbreitung und, bereits heute, für eine in einigen Jahren entsprechend ergänzte Neuauflage bestens empfohlen. *Th. Völker*

Die chemische Bindung. Von C. A. Coulson. Übersetzt und ergänzt von F. Wille. XII + 382 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1969. Gebunden DM 32,–. – Die erste (1951) und die zweite (1961) Ausgabe von Coulsons Buch *Valence* hatten wohlverdienten Erfolg. Insofern müßte man es begrüßen, daß F. Wille sich die Zeit nahm, dieses Buch zu übersetzen und teilweise zu ergänzen. Es ist eine gute Einführung in die Behandlung von zahlreichen Systemen, wie organische Moleküle, Ionenkristalle, Metalle usf., auf der Basis quantenmechanischer Näherungen. Auf den letzten 45 Seiten (Kapitel 13) werden u.a. Wasserstoffbrückenbindungen, Hyperkonjugation, Borane, Phosphornitrilchloride, Xenonfluoride und Sydnone diskutiert. – Einige Bedenken steigen angesichts eines stets wiederkehrenden Argumentes auf. Der Autor macht eine sehr sorgfältige Analyse des Grundzustandes vom Wasserstoffmolekül, wo die Methode der Valenzstrukturen (VB) vom Variationsprinzip aus gesehen etwas weniger schlecht ist als die Molekül-Orbital-Methode (MO), und er extrapoliert diesen Befund zu einem gleichsam diplomatischen Kompromiß, wonach beide Näherungen äquivalent seien. Dies ist zulässig, solange man sich für die Grundzustände organischer Verbindungen interessiert, unterbindet jedoch den Zugang zur atomspektroskopischen Klassifikation angeregter Zustände und führt dazu, daß in Kapitel 10 über Ligandenfeldtheorie ganz widersprüchliche Ideen miteinander verwoben werden. So erscheinen denn auch die Hybridisierungen d^2sp^3 und dsp^2 ohne den wichtigen Hinweis, daß die radiale Elektronenverteilung in d- und s-Orbitalen sehr verschieden ist. Auf Seite 188 unten wird darauf hingewiesen, $2s$- und $2p$-Orbitale hätten vergleichbare Radialfunktionen. Dieses Argument darf jedoch keinesfalls auf $3d$-Funktionen ausgedehnt werden, d.h. es ist unzulässig, eine für d-, s- und p-Funktionen gemeinsame Radialfunktion auszuklammern. – Es dürfte vom germanophilen Charakter abhängen, ob man findet, ein Buch in deutscher Sprache über eine vor zwanzig Jahren nützliche Strategie sei einer neueren Darstellung in englischer Sprache vorzuziehen. Das Buch dürfte für organische Chemiker noch annehmbar und lehrreich sein, dem Anorganiker kann es nur mit Vorbehalt empfohlen werden. *C. K. Jørgensen*

Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria. Von J. M. Prausnitz. VII + 523 Seiten. Verlag Prentice Hall, Englewood Cliffs (N.J., USA) 1969. ca. sFr. 80.–. – Die Phasengleichgewichte sind für die chemische Verfahrenstechnik von großer Bedeutung, weil sie die Grundlage für die Berechnung wichtiger Trennapparaturen bilden. Die klassische Thermodynamik setzt lediglich den allgemeinen Rahmen, eine Voraussage des Verlaufs nicht-idealer Phasendiagramme ist nur ausgehend von den intermolekularen Kräften möglich. Diesem Thema ist das vorliegende Werk gewidmet. – In einem ersten Abschnitt wird die allgemeine Thermodynamik der Phasengleichgewichte mit beispielhafter Klarheit und Präzision dargelegt (eigentlich sollte bei einer so ehrwürdigen und klassischen Wissenschaft wie der Thermodynamik eine gut ausgereifte Darstellung die Regel sein, doch durch manche Erfahrung gewitzigt, empfindet man eine wirklich prägnante und dabei leicht verständliche Behandlung als wohltuend, wenn man sie antrifft). Nach der Erörterung der Möglichkeiten und der Begrenzungen der auf der klassischen Thermodynamik beruhenden Berechnungen bringt Kapitel IV eine Übersicht der intermolekularen Kräfte und eine Besprechung der molekularen Theorie der übereinstimmenden Zustände. Die weiteren

Abschnitte behandeln die Fugazitäten in gasförmigen Gemischen, die Überschußfunktionen in flüssigen Gemischen, die physikalischen und chemischen Theorien der Lösungen, die Löslichkeit von Gasen und Festkörpern in Flüssigkeiten sowie die Hochdruckgleichgewichte. – Die statistische Theorie der Flüssigkeit, die in den letzten Jahren viel bearbeitet wurde und die jetzt auch bei Lösungen die ersten Früchte zu tragen beginnt, wird nicht näher diskutiert: Das Buch ist absichtlich so geschrieben, daß der Leser ohne Vorkenntnisse in der statistischen Molekulartheorie der Materie auskommt. Der Autor unterscheidet zwischen statistischer und molekularer Thermodynamik. Bei der ersteren berechnet man aus der Partitionsfunktion die thermodynamischen Eigenschaften, wobei man jedoch heute nur bei ganz einfachen Situationen wirklich zum Ziel gelangt. Die molekulare Thermodynamik, die dem Buch den Titel gegeben hat, ist eine Ingenieurwissenschaft, welche sich bemüht, die Einschränkungen sowohl der klassischen wie auch der statistischen Thermodynamik zu überwinden und breitere Anwendungsmöglichkeiten bei Problemen der Praxis zu bieten. Die molekulare Thermodynamik hat zum Ziel, ausgehend von der molekularen Chemie und Physik, die experimentellen Daten zu interpretieren und zu korrelieren, Extrapolationen zu gestatten und allgemein den Verlauf von Gleichgewichtsdiagrammen vorauszusagen, wobei auch von empirischen oder halbempirischen Erkenntnissen Gebrauch gemacht wird. Das Buch stellt eine vorzügliche Übersicht des gegenwärtigen Standes unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet dar. Es bringt jedoch weit mehr als eine Zusammenstellung der einschlägigen Literatur. Es ist stark von den zahlreichen Arbeiten des Autors und seinen persönlichen Erfahrungen geprägt, es besitzt Originalität und Tiefe. Die Sprache des Buches ist klar und überzeugend. Humorvolle Einschiebungen und gut formulierte, allgemeine erkenntnistheoretische Bemerkungen lockern stellenweise den Text auf. Vom didaktischen Standpunkt verdient das geschickt aufgebaute Buch das Prädikat ausgezeichnet. Es ist für Studierende, namentlich der Richtung «Chemical Engineering», besonders geeignet. Darüber hinaus wird es für jeden, der sich mit Phasengleichgewichten befaßt, ein unentbehrlicher Wegweiser sein. *N. Ibl*

Laboratory Techniques in Membrane Biophysics. An Introductury Course. Herausgegeben von H. PASSOW und R. STÄMPFLI. VII + 201 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Broschiert DM 34,–. – Das Buch ist der kondensierte Niederschlag eines internationalen Kurses, der 1966 in Homburg abgehalten wurde. Es werden Versuche beschrieben, die damals von Wissenschaftern unter der Leitung von Fachleuten ausgeführt wurden und die für die verschiedenen Gebiete als typisch gelten können. Damit ist – wahrscheinlich zum erstenmal – ein biophysikalisches Methodenbuch, ähnlich analogen Publikationen auf biochemischem Gebiet, erhältlich. Die Beschreibung der Versuche ist so detailliert, daß die Wiederholung in vielen Fällen jedem mit Laboratoriumstechnik einigermaßen Vertrauten nach dem Text gelingen muß. Es ist klar, daß dies natürlich nicht gilt für manuell heikle Techniken, wie die Arbeit mit isolierten markhaltigen Nervenfasern. Aus dem Inhalt sei erwähnt: Versuche an künstlichen bimolekularen Lipidfilmen und an künstlichen Porenmembranen, Flußmessungen an Froschhaut und Muskeln, elektrische Messungen an Haut von Amphibien, Nerven und Synapsen, intrazelluläre Ionenkonzentrationsmessungen und *p*H-Messungen, kinetische Untersuchungen über Kationentransport an Hefezellen, Arbeiten an Bakterienpermeasen, Transportphänomene am Zuckertransport durch Erythrozytenmembranen und Ionentransport durch die Erythrozytenmembran. Ein Kapitel beschreibt die Mikropunktionstechnik an der Niere. In einem Anhang sind Probleme der Physik bei *Double-tracer*-Versuchen erörtert. Einige Kapitel enthalten neben der Methodik auch die physikalisch-mathematische Behandlung der Ergebnisse der Versuche. Jedes Kapitel führt eine gute Literaturauswahl an. Das Werk könnte als Physiologiepraktikum auf *Post-graduate*-Stufe bezeichnet werden. *H. J. Schatzmann*

Schweizerisches Lebensmittelbuch, 2. Band, Teil 1, 2. Lieferung. Im Auftrag des Bundesrates bearbeitet von der Schweizerischen Lebensmittelbuchkommission und dem Eidgenössischen Gesundheitsamt. Verlag Eidgenössische Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1969. Gelocht für Ordner. – Der zweite Band der 5. Auflage des *Schweizerischen Lebensmittelbuches* (LMB) ist ergänzt worden durch eine 2. Lieferung von insgesamt 4 Kapiteln. Damit sind innert zwei Jahren 4 neue Kapitel zu den 4 ersten Kapiteln von 1967 gestoßen, womit die Kapazität des Ringbuches I praktisch erschöpft wurde. Nach dem Publikationsplan ist für die Veröffentlichung der letzten 48 Kapitel ein Zeitraum von nur noch vier Jahren vorgesehen. Es darf auf Grund der erhöhten Aktivität der Sektion Lebensmittelbuch am Eidgenössischen Gesundheitsamt erwartet werden, daß der Plan eingehalten werden kann. Der amtliche Chemiker jedenfalls wartet mit Ungeduld auf die Herausgabe der neuesten Methoden. Besonders froh ist man über die neuerschienenen Kapitel Milch, Kakao und Schokolade sowie Mikrobiologie und Hygiene. In ihnen sind all diejenigen bewährten sowie neuesten Methoden sinnvoll zusammengestellt, derer ein amtliches Laboratorium bedarf, um ein Nahrungsmittel in lebensmittelrechtlichem Sinn auf einwandfreie Beschaffenheit zu prüfen. Auf den besonderen Schutz der Gesundheit des Konsumenten sind namentlich die bakteriologischen Methoden ausgerichtet. – Das LMB ist im Sinne bundesrechtlicher Bestimmung eine Sammlung von Methoden für den Analytiker der Lebensmittelkontrolle und soll gemäß Artikel 55 des Bundesgesetzes über den Lebensmittelverkehr gleichzeitig Grundsätze zur Beurteilung der Lebensmittel auf Grund der Analysenergebnisse enthalten. In diesem Sinne vermißt man leider in der neuen Auflage des LMB eine klare Konzeption. Schon im Bundesratsbeschluß vom 14. Dezember 1964 wird einmal von «Grundsätzen» und kurz darauf von «Normen» der Beurteilung gesprochen, wobei die beiden Ausdrücke offenbar dasselbe meinen sollen, begrifflich jedoch nicht identisch sind. In den einzelnen Kapiteln wird dann aber ausdrücklich von den «Richtlinien» zur Beurteilung gesprochen. Gerade diese Unbestimmtheit in den Ausdrücken ist zweifellos mit schuld daran, daß nun vielerorts wohl eine Methode beschrieben ist, der analytische Chemiker indessen mangels konkreter Hinweise die Resultate gar nicht interpretieren kann. Dazu kommt, daß nach neuester Auffassung diejenigen Anforderungen, die das LMB an verschiedenen Stellen tatsächlich enthält, höchstens im Sinne von Richtwerten verbindlich sein können, womit Beanstandungen auch für die Richter noch viel mehr zu Ermessensfragen werden, als sie es heute ohnehin schon sind. Es ist daher eine dringliche Aufgabe der zuständigen Behörden und Kommissionen, mindestens auf den Zeitpunkt des Abschlusses des gesamten Werkes diese «Grenzwerte und besonderen Anforderungen» in Verfügungen festgelegt zu haben, die sich rechtlich eindeutig auf entsprechende Bestimmungen der Lebensmittelverordnung (LMVO) stützen. Andernfalls kann der amtliche Chemiker nicht einmal den Schmutz in der Milch beanstanden, weil das Kapitel Milch zwar sehr schöne Schmutzbilder enthält, aber keinerlei Hinweise darüber, welche der fünf Schmutzbilder nun zu beanstanden sind. Wie sich aus einer solchen Situation eine einheitliche Rechtsprechung ableiten soll, ist nicht ohne weiteres ersichtlich. – Das Lebensmittelbuch ist in Ringbuchform angelegt, so daß einzelne Kapitel leicht ausgewechselt werden können. Von dieser Möglichkeit sollte die Lebensmittelbuchkommission beim Kapitel Speisefette und -öle möglichst bald Gebrauch machen. In der «Umschreibung» bietet z. B. dem Benützer des Buches die Aufzählung der brauchbaren verschiedenen Schmalzarten überhaupt keine Information, wenn diese nicht gleichzeitig definiert werden. Kaum ein anderes Kapitel enthält zudem derart viele Methoden, die zwar zur Kontrolle bei der technischen Aufarbeitung zweifellos nützlich und notwendig, für den Amtschemiker jedoch belanglos sind. Hier würde ein Literaturzitat vollauf genügen mit dem Hinweis, in welchen Fällen und wozu das amtliche Labor diese Methoden überhaupt zur Beurteilung von Speisefetten und -ölen benötigt. Wozu dient z. B. die Methode der Gesamtfettsäuren-Bestimmung, wenn weder LMVO noch LMB Anforderungen oder Richtlinien über diesen Wert enthalten? Daß zudem die Bömer-Zahl fast wörtlich aus dem alten LMB abgeschrieben wurde, darf bei den heute zur Verfügung stehenden gaschromatographischen Methoden füglich als Anachronismus bezeichnet werden. Dasselbe gilt von der Bellier-Zahl. – Diese kritischen Bemerkungen sollen nicht den Eindruck erwecken, dieses Kapitel böte dem amtlichen Chemiker nicht eine große Zahl auch neuerer und gründlich überarbeiteter Methoden. Sie wollen nur darauf hinweisen, daß bei der Zusammenstellung der Methoden der eindeutige Zweck des LMB im Auge behalten werden sollte (die DFG-Einheitsmethoden zur Fettuntersuchung haben eine andere Zielrichtung). Der Sinn des Lebensmittelbuches besteht doch zweifellos darin, es dem amtlichen Chemiker zu ermöglichen, ein Lebensmittel auf eine in jeder Hinsicht einwandfreie Beschaffenheit untersuchen zu können. Die rechtskräftige Umschreibung dessen, was unter einwandfreier Beschaffenheit zu verstehen ist, stellt daher eine *conditio sine qua non* für eine wirksame Überwachung des Lebensmittelverkehrs dar. *E. Baumgartner*

Organische Chemie. Von F. NERDEL und B. SCHRADER. Ein Lehrbuch für Naturwissenschafter, Mediziner und Techniker. 3., völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage. XIII + 218 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1970. Gebunden DM 18,–. – Diese Einführung, die sich an den Nichtchemiker richtet, stellt ein kurzes, leicht faßliches Werk dar, das von der organischen Chemie ein zeitgemäßes und abgerundetes Bild vermittelt. Daß der Systematik der organischen Verbindungen ein zwar kurzes, aber prägnantes Kapitel über die Grundlagen der organischen Chemie vorangeht, ist sehr nützlich. Der be-

sonderen Bedeutung der organischen Chemie für die Gebiete der Biochemie, der Lösungs- und Netzmittel und der Kunststoffe ist durch spezielle, übersichtlich dargestellte Kapitel Rechnung getragen. Eher gerafft ist das letzte Kapitel über analytische Methoden ausgefallen. Als Ganzes kann das Werk für den Selbstunterricht, für Kursarbeit und als Repetitorium sehr empfohlen werden. *W. Eichenberger*

Transfer and Storage of Energy by Molecules, Vol. 2: *Vibrational Energy*. Herausgegeben von G. M. Burnett und A. M. North. XX + 410 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 140 s. – Der Band enthält fünf Übersichtsartikel: 1. The Measurement of Vibrational Relaxation Times in Gases (J. L. Stretton), 2. Vibrational Energy Exchange at Molecular Collisions (J. L. Stretton), 3. The Measurement of Vibrational Relaxation Rates by Shock Techniques (P. Borrell), 4. Molecular Relaxation Processes in Liquids (W. J. Orville-Thomas und E. Wyn-Jones). 5. Collisional Excitation and Chemical Reaction (H. O. Pritchard). Im ersten Artikel werden hauptsächlich die akustischen Methoden der Messung von Relaxationserscheinungen in Gasen besprochen. Der zweite ist vor allem der theoretischen Behandlung der Übertragung von Vibrationsenergie bei Stößen gewidmet. Der dritte enthält neben der Beschreibung der Stoß-Rohr-Theorie und -Technik auch eine ansehnliche Zahl von Resultaten an kleinen Molekülen. Der vierte Beitrag vermittelt eine gute Übersicht über die experimentellen Methoden zur Beobachtung von Relaxationsvorgängen verschiedenster Art in Flüssigkeiten. Er enthält insbesondere auch einen ausführlichen Abschnitt, in welchem die Resultate über die mit diesen Verfahren gewonnenen Daten bezüglich interner Rotation in organischen Molekülen zusammengefaßt sind. Der fünfte, ganz unmathematisch gehaltene Artikel wird vom Autor als Ergänzung zu einer zusammenfassenden Darstellung von Bunker betrachtet. Die reichhaltigen Literaturverzeichnisse sind größtenteils bis 1968 nachgeführt. Der Band eignet sich vorzüglich zur Orientierung über den Stand der Forschungen über vibratorischen Energieaustausch zwischen Molekülen, wie auch als Quellennachweis für Originalarbeiten auf diesem Gebiet. *H. Labhart*

Physikalische Chemie, Teil I: *Einführung in die Gastheorie, Quantentheorie, Thermodynamik*. Von G. M. Barrow. Aus dem Amerikanischen. uni-text, Lehrbuch für Chemiker, Verfahrenstechniker und Physiker ab 3. Semester. 257 Seiten. Verlag Bohmann, Heidelberg/Wien, und Vieweg, Braunschweig, 1969. Paperback DM 19,80. – Es handelt sich um eine zum Teil recht freie Übersetzung des ersten Drittels des bekannten, 1961 erstmals erschienenen Lehrbuches. Der Übersetzer, G. W. Herzog, Göttingen, hat durch Einschieben von einzelnen Abschnitten und in Anhängen versucht, den Text des Originals etwas auszugestalten und dem Studierenden einige dort nicht enthaltene Ableitungen vorzuführen. Diese Ergänzungen bedeuten durchaus eine Bereicherung. Vielleicht ist das Buch dadurch etwas anspruchsvoller geworden. Seine Eigenart wurde aber nicht angetastet. Diese besteht in einer engen Vermischung von phänomenologischer und molekülstatistischer Betrachtungsweise, welche in einem gewissen Gegensatz zu dem in den bekannten deutschsprachigen Lehrbüchern eingeschlagenen Vorgehen steht. Es ist erfreulich, daß dieses Lehrbuch durch die Übersetzung vielen deutschsprachigen Studierenden leichter zugänglich gemacht wird. *H. Labhart*

Einschlußverbindungen, Additionsverbindungen, Clathrate. Von G. Gawalek. Physikalisch-chemische Trenn- und Meßmethoden, Band 15. 318 Seiten. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969. Gebunden M 46,–. – Die letzten Übersichten zu diesem Themenkreis erschienen unseres Wissens 1954 (F. Cramer, *Einschlußverbindungen*, Springer, Berlin), in deutscher und 1964 in englischer Sprache (L. Mandelcorn, Herausgeber, *Non-Stoichiometric Compounds*, Academic Press, New York). Während das Büchlein von Cramer einen eher gedrängten Überblick vermittelte, verlor sich der Sammelband von Mandelcorn in eine Vielzahl völlig verschiedener und zum Teil nicht einmal wirklich nichtstöchiometrischer Verbindungsgruppen. Mit um so größerer Neugier nimmt man daher die Neuerscheinung von G. Gawalek zur Hand, gespannt, wie der Autor das weitläufige und klippenreiche Gebiet bewältigt. Als erstes nimmt man den Literaturschluß (September 1967) und das ausgedehnte, alphabetisch nach Autornamen geordnete, 617 Titel umfassende Literaturverzeichnis zur Kenntnis. Sodann begibt man sich an die Durchsicht des auf verhältnismäßig knappem Raum angehäuften Stoffs; dieser geht von einer kurzen Betrachtung über Bindungsverhältnisse aus und behandelt der Reihe nach anorganische Verbindungen [Graphitverbindungen, Zeolithe, Hexacyanoferrate(II), Schichteinlagerungsverbindungen von Tonmineralen und Hydroxidsalzen, Gashydrate, Additionsverbindungen, Clathrate u.a.] sowie organische Verbindungen (Harnstoff-Additionsverbindungen, Hydrochinonclathrate, verschiedene Donator-Akzeptor-Komplexe, Cyclodextrine, Cellulosen, Proteine u.a.). Aus dieser Aufzählung geht schon hinreichend hervor, daß wohl der eine oder andere Einzelabschnitt zu knapp geraten sein mag, was uns vor allem bei der einleitenden Betrachtung der Bindungsverhältnisse aufgefallen ist. Diesen unvermeidlichen Mangel dürfte das umfangreiche Literaturverzeichnis wiedergutmachen. Gawalek versteht es übrigens, in seiner Übersicht nicht nur Gitterdaten und (wo erhältlich) thermodynamische und kinetische Daten einzubauen. An mehreren aus der Patentliteratur herausgegriffenen und mit Fließbildern illustrierten Beispielen verweist er überdies auf bereits bestehende oder wenigstens aussichtsreiche technologische Anwendungen. Wegen der besonderen Bindungsverhältnisse der behandelten Substanzen eignen sich ja viele ausgesprochen zu Trennprozessen; es sei nur an die Isolierung geradkettiger Aliphaten durch Harnstoffeinschlußverbindungen erinnert. – Präparative Vorschriften sind zum Teil im Wortlaut zitiert. – Wir konnten weder die Patentliteratur im einzelnen nachprüfen noch uns von der Stichhaltigkeit der vereinzelt ausgeführten thermodynamischen Ableitungen (z.B. über die Gashydrate) hinreichend überzeugen, betrachten aber das Buch im ganzen als eine sehr wertvolle Neuerscheinung, die zur raschen Orientierung ebenso wie zum Einstieg in die Originalliteratur dienen kann. Die Ausstattung ist gut, der Preis wie immer in dieser Reihe verhältnismäßig niedrig.
R. Giovanoli

Molten Salts. Characterization and Analysis. Herausgegeben von G. Mamantov. XVI + 611 Seiten. Verlag Dekker, New York/London 1969. Gebunden $ 16.75. – Geschmolzene Salze haben in den letzten Jahren als Elektrolyte, als «nichtwäßrige» Lösungsmittel und als flüssige Wärmeüberträger eine stetig zunehmende Bedeutung in Forschung und Technologie erhalten. – Das vorliegende Buch ist eine Sammlung von 20 in sich geschlossener Arbeiten über einzelne Problemkreise oder Untersuchungsmethoden. Es ist gleichzeitig das erste Werk, das Analyse, Struktur, Lösungsverhalten und Elektrochemie geschmolzener Salze umfaßt. Bewußt wurden bei der Auswahl einzelner Kapitel die weniger bekannten Anwendungs- und Untersuchungsmöglichkeiten vermehrt berücksichtigt. So nehmen z.B. spektrographische Meßverfahren und Transportprobleme in geschmolzenen Salzen einen recht breiten Raum ein, während sich die Angaben zur Schmelzelektrolyse fast ausschließlich auf Meßtechnik und Elektrodenprozesse beschränken. Etwas knapp ist die in letzter Zeit stark in den Vordergrund gerückte Fluxmethode, d.h. der Einsatz geschmolzener Salze als Lösungsmittel und die Thermoanalyse behandelt. – Naturgemäß setzt eine Folge von Einzelarbeiten, geschrieben von Spezialisten in ihrer Sparte, wesentliche Vorkenntnisse voraus. Trotz der knappen Einführungen zu Beginn jedes Kapitels kann das vorliegende Buch keinesfalls als Einführungslehrbuch oder als Nachschlagewerk gewertet werden. Es ist für den Fachmann gedacht und bietet diesem eine Fülle neuester Informationen (etwa 400 Literaturstellen) über einzelne, für ihn besonders interessante Ausschnitte aus dem komplexen Gebiet geschmolzener Salze. Das Werk vermittelt zudem einen interessanten Überblick über den heutigen Stand und den derzeitigen Trend in diesem besonderen Fachgebiet. *A. Gäumann*

Thermodynamique et Equilibres Chimiques. Par Jaqueline Ficini, Nicole Lumbroso-Bader et Jean-Claude Depezay. 180 pages. Edition Hermann, Paris 1969. Broché 30 F. – Ce livre qui fait partie de la collection «Méthodes», a été écrit à l'intention des étudiants de la première année des facultés des sciences des universités françaises et constitue un des volumes de cette série consacrée aux *Eléments de chimie physique*. Il est essentiellement divisé en trois parties de longueurs inégales. Dans la première moitié du livre les auteurs développent la théorie de la thermodynamique classique à l'usage des chimistes, d'un point de vue phénoménologique. – Les trois principes de la thermodynamique sont traités clairement et illustrés par des diagrammes, des tables et des exemples de calcul. Le tiers suivant du livre traite les équilibres ioniques en solution aqueuse, surtout des acides et des bases (qui sont définis dès le départ selon Brönsted). On y trouve une discussion claire des courbes de neutralisation, des solutions tampon et de la théorie des indicateurs. – Dans les dernières pages est abordé le problème des équilibres oxidation-réduction et on arrive ainsi aux piles et à l'équation de Nernst qui est établie à partir des bases thermodynamiques de la première partie. Enfin est présenté le concept du potentiel standard d'électrode défini selon les conventions de l'IUPAC. – Le style de cette monographie est clair et la typographie agréable. L'étudiant qui a assimilé son contenu aura une base solide dans la matière traitée. Néanmoins il ne contient aucune référence et ne pourrait pas pour cette raison et à cause de la

gamme limitée de sa table des matières servir pour une étude plus poussée. Dans ces conditions, le prix de trente francs français semble excessif. *E. A. C. Lucken*

The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups, Teil I. Herausgegeben von H. Feuer. XII + 771 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 281 s. – Die Nitro- und Nitrosogruppen gehören zu den wichtigen funktionellen Gruppen in der organischen Chemie. Es besteht deshalb seit langem ein Bedürfnis für ein Buch, welches die theoretischen, die synthetischen und reaktionsmechanistischen sowie die analytischen Aspekte von Nitro- und Nitrosoverbindungen im Lichte der Erkenntnisse moderner organischer Chemie zusammenfaßt. – Das vorliegende Buch ist der erste der beiden diesem Thema gewidmeten Bände, welche im Rahmen der Reihe *The Chemistry of Functional Groups* (Herausgeber: S. Patai) erscheinen. Es behandelt in 9 Kapiteln die theoretischen Aspekte der C—NO- und C—NO_2-Bindungen, die Spektroskopie und Photochemie dieser beiden Gruppen, die Bildung und Reaktionen der Nitrosogruppe, die Bildung aliphatischer und alizyklischer Nitroverbindungen und schließlich noch die Bildung von Nitronsäuren und deren Estern sowie von Nitramino-Gruppen. Ein Kapitel ist auch der Aktivierung nukleophiler aromatischer Substitutionen durch Nitrogruppen gewidmet. – Aus dem Inhaltsverzeichnis des noch nicht erschienenen zweiten Bandes geht hervor, daß erst dort die Bildung aromatischer Nitroverbindungen, deren Meisenheimer Komplexe sowie der Einfluß der Nitrogruppe auf elektrophile radikalische aromatische Substitutionen behandelt werden. Der heterogene Aufbau, eine grundsätzliche Schwäche von «Mehrautoren-Büchern», tritt bei diesem Werk ganz besonders zutage, sind doch die verschiedenen Kapitel zusammenhanglos aneinandergereiht. Aus diesem Grunde kann der Inhalt des Buches erst nach dem Erscheinen des zweiten Bandes umfassend besprochen werden. *P. Rys*

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Allgemeine Chemie für Mediziner und Biologen. Von F. Seelich und Else Gründig. X + 274 Seiten. Verlag Urban & Schwarzenberg, München/Berlin/Wien 1969. Kartoniert DM 17,80.

Handbuch der Lebensmittelchemie. Herausgegeben von L. Acker, K.-G. Bergner, W. Diemair, W. Heimann, F. Kiermeier, J. Schormüller und S. W. Souci. Gesamtredaktion: J. Schormüller. Band VIII, Teil 1 und 2: *Wasser und Luft.* XLIII + 1495 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 480,– (Subskriptionspreis DM 384,–).

Schweizerisches Lebensmittelbuch, 2. Band, Teil 1 Schluß. 3. Lieferung, Kapitel 21: *Eier und Eierkonserven;* mit Sachverzeichnis. Bearbeitet von der Schweizerischen Lebensmittelbuchkommission und dem Eidgenössischen Gesundheitsamt. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1969. Gelocht für Ordner.

Chemistry of Sphingolipids. Von D. Shapiro. Série actualités scientifiques et industrielles, 1338. 112 pages. Edition Hermann, Paris 1970. Paperbound 30 F.

Electrochemical Techniques for Inorganic Chemists. Von J. B. Heardridge. VIII + 126 Seiten. Academic Press, London/New York 1969. Gebunden 35 s.

The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond. Herausgegeben von S. Patai. The Chemistry of Functional Groups. XIV + 794 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1970. Gebunden 240 s.

Enzymatic Methods of Analysis. Von G. G. Guilbault. International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 34. XII + 347 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1970. Gebunden 75 s.

Nucleation. Herausgegeben von A. C. Zettlmoyer. XII + 606 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden $ 29.50.

Polarography of Metal Complexes. Von D. R. Crow. XIV + 203 Seiten. Academic Press, London/New York 1969. Gebunden 65 s.

Ion Selective Electrodes. Proceedings of a Symposium held at the National Bureau of Standards, Gaithersburg (Maryland) January 1969. Herausgegeben von R. A. Durst. XII + 452 Seiten. Verlag Department of Commerce, National Bureau of Standards, Special Publication 314, Washington 1969. Gebunden $ 3.50.

Die chemische Industrie der Schweiz und ihre Nebenprodukte. Band 1: *Firmenkundlicher Teil.* 13. Auflage 1970. 316 Seiten. Verlag für Wirtschaftsliteratur, Zürich 1970. Gebunden Fr. 37.–.

Dechema-Werkstoff-Tabellen, 3. Bearbeitung, 16. Lieferung der Gruppe «Chemische Beständigkeit der Werkstoffe». Herausgegeben im Auftrag der Dechema von E. Rabald und D. Behrens. Verlag Chemie, Weinheim 1970. Blattfolgen, gelocht für Ordner.

Progress in Boron Chemistry, Vol. 3. Herausgegeben von R. J. Brotherton und H. Steinberg. VII + 392 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1970. Gebunden £ 7.

Physikalische Chemie. Von E. A. Moelwyn-Hughes. Bearbeitete Übersetzung von W. Jaenicke und H. Göhr. XXIV + 680 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1970. Gebunden DM 59,80.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

Univamid PA, ein Orignalprodukt der CIBA, ist ein neuartiges Färbereihilfsmittel für ein einbadiges Wasch-Färbe-Verfahren mit Textilon- und Neonyl-Farbstoffen für Polyamidfasern in allen Aufmachungsformen. Das anionaktive Produkt ist zum Ausgleichen materialbedingter Affinitätsdifferenzen geeignet und bewirkt eine ausgezeichnete Flächenegalität. Univamid PA zeigt nur ein geringes Retardieren ohne Farbstoffblockierung und ist schaumarm. Die besondere Wirtschaftlichkeit ergibt sich mit der Einsparung von Zeit, Wasser und Energie durch ein einbadiges Wasch-Färbe-Verfahren; ferner kann auch die Nachbehandlung mit Cibatex PA zur Erhöhung der Naßechtheiten im gleichen Bad durchgeführt werden (Zirkular 2307).

®*Leukopur* PAM

Dieses neue Produkt, ein anionisches Stilbenderivat, wurde von SANDOZ AG, Basel, speziell zum Aufhellen von Polyamidfasern in der Spinnmasse geschaffen. Es eignet sich außerdem auch als Aufheller für Folien und Spritzgußteile aus Polyamid.

Leukopur PAM ist gut licht- und waschecht, gegen die Peroxid- und Hydrosulfitbleiche beständig und besitzt einen hohen Schmelzpunkt (über 350 °C). Es ergibt brillante Aufhelleffekte mit blaustichiger Nuance. Leukopur PAM eignet sich speziell für die Zugabe während der Polykondensation, wodurch eine gute Verteilung im Polyamid erreicht wird und dabei weder die Polykondensation noch das Schmelzverhalten beeinflußt werden.

® = Registrierte Marke.

Sorvall-Kühlzentrifuge RC-3

Mit einer Sorvall-Kühlzentrifuge vom Typ RC-3 erreicht man in der Blutaufbereitungstechnik beachtliche Tagesleistungen. Mit den beiden Sorvall-Rotoren HGL-4 für Flaschen und Adapter und BR-4 für Blutbeutel wird ein Aufbereitungszyklus von rund zwei Minuten Dauer erzielt. Die Sorvall-RC-3-Zentrifuge arbeitet vollautomatisch. Alle Funktionen sind vorwählbar. Sie ist mit einer sehr zuverlässigen Kühlung ausgerüstet, welche natürlich thermostatisch regelbar ist. Die Genauigkeit beträgt ± 1 °C zwischen −15 °C und + 20 °C. Eine Sorvall-RC-3-Zentrifuge erübrigt weitgehend zeitraubendes Tarieren zur Vermeidung von Unbalancen und beschleunigt in 70 Sekunden von 0 auf 5000 U/min. Ein dynamisches Bremssystem wirkt proportional zur Rotorgeschwindigkeit und verhindert das unerwünschte Aufwirbeln des Sedimentes. Eine Sorvall-RC-3-Zentrifuge hat ein weit umgrenztes Anwendungsgebiet, da außer den erwähnten Sorvall-Rotoren HGL-4 und BR-4T weitere 12 Rotoren zur Auswahl stehen. Schließlich gibt es geeignete Adapter für die Durchführung von Coombs-Tests, und spezielle Rotoren machen aus der RC-3-Zentrifuge eine Zellwaschzentrifuge.

Ausführliche Informationen sind erhältlich bei Hormuth-Vetter, Wissenschaftliche Apparate, Postfach 1348, D-6908 Wiesloch/Baden (Deutschland).

CHIMIA Vol. 24 Fasc. 4-1970 Pag. 125–164

Der Wirkungsmechanismus von Antischleiermitteln und Emulsionsstabilisatoren*

Von E. J. Birr
Wissenschaftliche Untersuchsungslaboratorien Ferrania, S.p.A., 3M Co. Subsidiary, Ferrania (Italien)

Summary

The effect of *fog inhibitors* as stabilizers of photographic emulsions is based on the prevention of the catalytic action of the active centres during digestion, storage and development by the adsorbed antifogging agents. The effect of the *emulsion stabilizers* in the emulsion depends on the accelerated formation of the ripening products in a photographically inactive state away from the surface of the silver halide grain, by contrast with normal digestion. This type of formation of the deposit is conditioned by increased concentration of the emulsion stabilizers in the gelatin adsorbed on the silver halide grain and by the high reaction velocity of their silver salts. The silver ions of the emulsion stabilizer salts are not bound to gelatin and therefore are not hindered in their ability to react with the digestion agents compared with the other silver salts present in the gelatin phase. The inefficiency of emulsion stabilizers in the developer is due to their desorption from the active centres of the grain by potassium bromide, developing agents and sulphite. The speed increasing effect of emulsion stabilizers added to the emulsion depends on the displacement of some of the gelatin adsorbed on the grain.

Zusammenfassung

Die Wirkung der *Antischleiermittel (fog inhibitors)* als Stabilisatoren photographischer Emulsionen beruht auf der Behinderung der katalytischen Wirkung der Keime bei der Nachreifung, bei der Lagerung und bei der Entwicklung durch die adsorbierten Antischleiermittel. Die stabilisierende Wirkung der *Emulsionsstabilisatoren (emulsion stabilizers)* ist auf die gegenüber dem normalen Nachreifprozeß beschleunigte Bildung der Reifprodukte in einer photographisch unwirksamen Form entfernt von der Halogensilberoberfläche zurückzuführen. Diese Form der Abscheidung ist bedingt durch die hohe Konzentration der Emulsionsstabilisatoren in der von dem Korn adsorbierten Gelatine und durch die große Reaktionsgeschwindigkeit ihrer Silbersalze, deren Silberionen keine Gelatine gebunden haben und daher im Vergleich zu den anderen in der Gelatinephase vorhandenen Silbersalzen in ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber den Reifkörpern nicht gehemmt sind. Die Unwirksamkeit der Emulsionsstabilisatoren im Entwickler ist durch ihre Desorption von den Keimen vor allem durch Kaliumbromid, Entwicklersubstanzen und Sulfit bedingt. Ihre die Empfindlichkeit steigernde Wirkung als Emulsionszusatz beruht auf der teilweisen Verdrängung der am Korn adsorbierten Gelatine.

1. Die in photographischen Halogensilber-Gelatine-Emulsionsschichten während der Lagerung eintretenden Änderungen und die diesen Änderungen zugrunde liegenden Reaktionen

Die bei der Lagerung lichtempfindlicher Halogensilberschichten in Abhängigkeit von den Lagerungsbedingungen, wie Feuchtigkeit und Temperatur, auftretenden Änderungen beeinflussen die drei charakteristischen Größen einer photographischen Emulsion:

- der Schleier nimmt zu,
- die Empfindlichkeit sinkt, unter Umständen jedoch erst nach einer geringen Zunahme, so daß sie im Laufe der Lagerung durch ein Maximum geht, und
- die Gradation nimmt ab.

Bei der Lagerung der photographischen Schicht sind gegenüber der chemischen Reifung einer Emulsion die folgenden Bedingungen geändert:

- die Temperatur ist erniedrigt,
- die Konzentration der löslichen Salze ist durch die Trocknung um etwa eine Zehnerpotenz erhöht, und
- die Oberfläche der vergossenen Emulsion hat gegenüber der Emulsion während der Reifung sehr stark zugenommen.

Die bei der Lagerung auftretenden Veränderungen der photographischen Größen lassen sich als Fortsetzung der Reaktionen der chemischen Reifung

$$2\,Ag^+ + S^{2-} \rightarrow Ag_2S \text{ und}$$
$$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$$

auffassen[1]. Bisher erscheint es nicht möglich, die Menge der Reifkörper und ihren Verbrauch während der Reifung so einzustellen, daß bei dem Abbruch der Reifung in dem Augenblick, in dem die erwünschten optimalen photographischen Eigenschaften der Emulsion erreicht sind, die Konzentration der Reifkörper Null wird.

Als Reaktionspartner stehen diesen noch in der Emulsion vorhandenen Reifkörpern

1. die Ag^+ der Kornoberfläche und
2. die Ag^+ in der Gelatinephase der Emulsion

* Nach einem im Photographischen Kolloquium der ETH in Zürich am 22. Mai 1969 gehaltenen Vortrag.

[1] E. Fuchs, *Photogr. Ind. 30* (1932) 843. B. H. Carroll, D. Hubbard und C. M. Kretchman, *Nat. Bur. Stand. J. Res. 12* (1934) 223. Michailow, *Kinofotokhim. Prom. 3* (1935) 18. K. W. Tschibissow, *Kinofotokhim. Prom. 3* (1935) 108. A. B. Pyanitzkaya, L. P. Melnichuk, Z. L. Broun und K. W. Tschibissow, *Zh. Nauchn. i Prikl. Fotogr. i Kinematogr. 9* (1964) 321.

gegenüber. Dieses letztere System ist aus den Komponenten aufgebaut: Ag^+, Br^- (zur Vereinfachung soll nur eine reine AgBr-Emulsion betrachtet werden), H_2O und Gelatine mit den folgenden Gleichgewichten:

- Löslichkeitsprodukt des Silberbromids und
- Bildungskonstanten der komplexen $AgBr_n^{(n-1)-}$-Ionen, wobei besonders die $AgBr_3^{2-}$- und $AgBr_5^{4-}$-Ionen berücksichtigt werden sollen[2],
- die Adsorption der Br-Ionen auf den Kornoberflächen der Silberbromidkristalle soll nicht in Betracht gezogen werden, und
- die Dissoziationskonstante des Wassers,
- die basische und die saure Dissoziationskonstante der Gelatine und, da die Gelatine im neutralen und basischen Bereich mit den Silberionen Silbergelatinatkomplexe bildet,
- die Komplexbildungskonstante der Gelatine mit den Silberionen[3].

Da die Silbergelatinat-Bildung bevorzugt im basischen und neutralen Bereich stattfindet und also *p*H-abhängig ist, sind im Gegensatz zum System $AgBr/H_2O$ im System $AgBr/H_2O$/Gelatine *p*H und *p*Ag nicht mehr unabhängig voneinander[4]. Weiterhin ist noch die Adsorption der Gelatine auf der Oberfläche der Silberhalogenidkristalle zu berücksichtigen[5].

In Abb. 1 ist das System durch die Aktivität der einzelnen Komponenten Ag^+, $AgBr_3^{2-}$, $AgBr_5^{4-}$ und Silbergelatinat in Abhängigkeit vom *p*Ag-Wert dargestellt. Zur Wiedergabe der Aktivität der Silbergelatinat-Ionen wurden die Messungen von LANZA und MAZZEI[3] unter der Annahme einer Emulsion mit 50 g Gelatine von einem Molekulargewicht von 100000 pro 1 Emulsion verwendet, wobei für die höheren *p*Ag-Werte eine Extrapolation versucht wurde.

Schon FORSGARD[6] wies ohne Berücksichtigung des Silbergelatinats auf den Zusammenhang zwischen dem Minimum der Silberionenaktivität der verschiedenen Formen der Silberionen und dem Minimum des Schleiers bei höheren *p*Ag-Werten hin. Er zog aus seinen Untersuchungen den Schluß, daß das Minimum des Schleiers mit dem Schnittpunkt der Aktivität des Silberions und

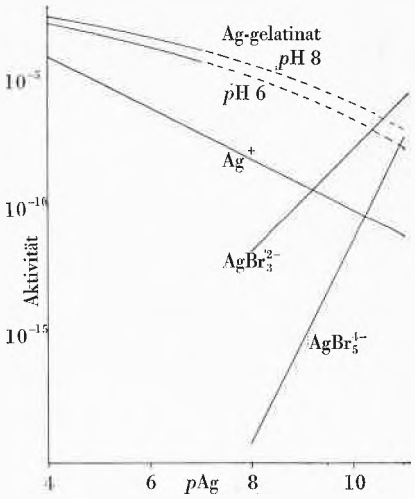


Abb. 1. Aktivität der silberenthaltenden Ionen im Gleichgewicht mit AgBr bei 25 °C in Abhängigkeit vom *p*Ag-Wert

des $AgBr_5^{4-}$-Ions identisch ist. Die auch von unseren Untersuchungen bestätigte starke *p*H-Abhängigkeit des Schleiers unterhalb von *p*Ag 9,5 und seine Unabhängigkeit oberhalb von *p*Ag 9,5 drängt zu dem Schluß, daß es sich um den Schnittpunkt der *p*H-abhängigen Aktivität des Silbergelatinats mit der Summe der $AgBr_n^{(n-1)-}$-Ionen-Aktivitäten handelt[7]. Auf die Bedeutung des Silbergelatinats als Keimbildner war schon von SCHLEUSSNER[8] hingewiesen worden. Der außerordentlich steile Anstieg des Schleiers bei steigendem *p*Ag ist nicht auf einen steileren Anstieg der Konzentration der AgBr-Komplexe gegenüber dem Silberion oder den Silbergelatinat-Ionen zurückzuführen, sondern hängt mit der größeren, später zu besprechenden Reaktionsfähigkeit dieser Komplexe zusammen.

Diese Grundreaktionen der Reifung können in einem photographischen Material durch zahlreiche andere Reaktionsmöglichkeiten überlagert werden, wie z. B. durch die Wirkung von Zusätzen zur Emulsion, wie optische Sensibiliatoren, Härtungsmittel, Weichmacher, Netzmittel, Filterfarbstoffe u. a. m., und ferner durch Einflüsse der Unterlage, des Verpackungsmaterials und der Atmosphäre auf die stark vergrößerte Oberfläche. So ergeben sich zahlreiche Variationen des geschilderten normalen Ablaufs der Alterung photographischer Emulsionen[9]. Von SCHEBERSTOW[10] wurde auf einige derartige Möglichkeiten hingewiesen, die unter der Bezeichnung «anormale Alterung» zusammengefaßt wurden. Es handelt sich hierbei nicht um einen grundsätzlich verschiedenen Alterungsmechanismus, sondern um eine Überlagerung des normalen Ablaufs durch andere Vorgänge,

[2] W. ERBEB, *Z. anorg. allg. Chem. 248* (1941) 36. H. CHATEAU und J. POURADIER, *Sci. Ind. Photogr. 23* (1952) 225. J. POURADIER, A. M. VENET und H. CHATEAU, *J. Chim. Physique 51* (1954) 375.

[3] B. H. CARROLL und D. HUBBARD, *Nat. Bur. Stand. J. Res. 7* (1931) 811. P. WULFF und W. EHRENBERGER, *Photogr. Korr. 70* (1935) 155. P. WULFF, *Z. wiss. Photogr. 34* (1935) 59. J. POURADIER und J. ROMAN, *Sci. Ind. Photogr. 23* (1952) 2, 4. H. PIETSCH und D. TREUE, *Z. Chem. 4* (1964) 125 (Komplexbildungskonstante des Ag-Gelatinats nach D. WALTHER). P. LANZA und I. MAZZEI, *J. Electroanal. Chem. 12* (1966) 320. A. NARATH und D. GUNDLACH, *Photogr. Korr. 105* (1969) 69.

[4] S. E. SHEPPARD und C. L. GRAHAM, *J. Franklin Inst. 230* (1940) 619.

[5] J. M. EDER, *Sitz. ber. Akad. Wiss. Wien 90* (1884) 11, 1907. S. E. SHEPPARD, R. H. LAMBERT und R. L. KEENAN, *J. Physic. Chem. 36* (1936) 174. S. E. SHEPPARD, R. H. LAMBERT und D. SWINEHART, *J. Chim. Physique 13* (1945) 372. H. G. CURME und C. C. NATALE, *J. Physic. Chem. 68* (1964) 3009. A. M. KRAGH, R. PEACOCK, *J. Photogr. Sci. 15* (1967) 270.

[6] F. C. FORSGARD, *Photogr. Sci. Eng. 3* (1959) 23.

[7] E. J. BIRR, *Schweiz. Photogr. Rdsch. 26* (1961) 411, 437, 465.

[8] W. SCHLEUSSNER, *Z. wiss. Photogr. 34* (1935) 63.

[9] T. D. SMITH, *J. Photogr. Sci. 1* (1953) 138.

[10] V. I. SCHEBERSTOW, *Dokl. Akad. Nauk.* SSSR *73* (1950) 1231. *Zh. Nauchn. i Prikl. Fotogr. i Kinematogr. 4* (1959) 100, *5* (1960) 10, *5* (1960) 62, *7* (1962) 241. A. S. KEINMAN und V. I. SCHEBERSTOW, *Zh. Nauchn. i Prikl. Fotogr. i Kinematogr. 13* (1968) 145.

für die jedoch kein allgemeiner, sondern nur von Fall zu Fall ein spezieller Mechanismus angebbar ist.

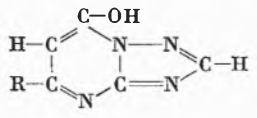
2. Die verschiedenen Möglichkeiten der Aufrechterhaltung des Gleichgewichts in photographischen Halogensilber-Gelatine-Emulsionsschichten während der Lagerung

Um das bei Abbruch der Reifung entstandene Gleichgewicht in der photographischen Emulsion während ihrer Lagerung aufrechtzuerhalten, bestehen die Möglichkeiten der *p*H-Einstellung, der *p*Ag-Einstellung und des von DIETERLE, MATTHIES, REITSTÖTTER, WENDT und WULFF[11] zuerst vorgeschlagenen Zusatzes von organischen Verbindungen – den sogenannten Stabilisatoren – zur Emulsion, wenn man von den äußeren physikalischen Eingriffsmöglichkeiten in die Schicht, wie Änderung der Feuchtigkeit und Änderung der Temperatur, absieht.

Unter der Einschränkung, daß Verbindungen, die Redoxsysteme darstellen, und andere, die die Eigenschaft der Keimbloßlegung zeigen, hier nicht erörtert werden sollen[12], kann man bei den bisher vorgeschlagenen Stabilisatoren ihrem photographischem Verhalten nach zwei verschiedene Klassen von Stoffen unterscheiden, nämlich

1. *Antischleiermittel (antifogging agents, fog inhibitors)*, die sowohl als *Entwicklungsklarhalter (development fog inhibitors)* wie auch als *Emulsionsklarhalter (emulsion fog inhibitors)* wirksam sind, in beiden Fällen jedoch *unter Beeinträchtigung* charakteristischer Eigenschaften der photographischen Emulsion, wie besonders der Empfindlichkeit, und
2. *Emulsionsstabilisatoren (emulsion stabilizers)*, die die charakteristischen Eigenschaften einer Emulsion *ohne Beeinträchtigung* während der Lagerung aufrecht erhalten, die jedoch im Entwickler wirkungslos sind.

Die Glieder der homologen Reihe einer Verbindungsklasse, des 5-Alkyl-7-oxy-1,3,4-triaza-indolizins[13]



können je nach Größe des substituierten Alkyls R beiden Klassen von Stabilisatoren angehören. Ist das Alkyl C_4 und größer, so sind die Verbindungen *Antischleiermittel,* ist das Alkyl dagegen Methyl oder Propyl, so sind die entsprechenden Triaza-indolizine *Emulsionsstabilisatoren*[19].

Weitere *Antischleiermittel* sind organische Verbindungen mit silberspezifischer NH- oder SH-Gruppe, wie z. B. Imidazole, Triazole und deren Derivate und als Vertreter der Mercapto-Verbindungen z. B. Aryl-mercapto-tetrazole.

3. Der Mechanismus der Stabilisierung durch Antischleiermittel

Zum Mechanismus der Stabilisierung durch die *Antischleiermittel* wurde von WENDT und WULFF die Theorie aufgestellt, daß diese Verbindungen ein durch ein Silberatom ersetzbares Wasserstoffatom enthalten müssen und daß sie auf der Oberfläche des Halogensilberkorns adsorptiv gebunden sind. Den wirklichen Verhältnissen besser entsprechend ist die Vorstellung von THOMPSON[14], daß die Antischleiermittel nicht nur auf der Kornoberfläche, sondern auch auf den aktiven Zentren und auf den daraus gebildeten Empfindlichkeitszentren adsorbiert sind und so deren Wachstum und ihren Übergang in Schleierkeime verhindern.

Diese Anschauung wurde durch die Untersuchung von RADÓ bestätigt[15], der zeigte, daß der Empfindlichkeitsverlust, der bei Zusatz von Phenyl-mercapto-tetrazol zu einer photographischen Emulsion eintritt, bei vorhergehender Entfernung der Reifkeime entscheidend vermindert wird. Die Adsorption selbst wurde durch die Messung der Adsorptionswärmen von Stabilisatoren auf Silber und Silbersulfid von WOOD[16] wie auch durch die Messung der Adsorption selbst auf Silber und Silbersulfid ohne und bei Gegenwart von Gelatine untersucht[17], wobei besonders die starke Adsorption der Antischleiermittel auf Silber bei Gegenwart von Gelatine im Gegensatz zu den Emulsionsstabilisatoren bemerkenswert ist.

Mit dieser Adsorption auf den Kornoberflächen bzw. auf den Keimen hängt die klarhaltende Wirkung der *Antischleiermittel* im Entwickler engstens zusammen. So ergab die Untersuchung von Nitrobenzimidazol und Mercaptobenzimidazol[18] für Nitrobenzimidazol eine starke Adsorption auf dem Halogensilber, eine klarhaltende Wirkung in der Emulsion und die starke desensibilisierende und klarhaltende Wirkung im alkalischen Gebiet im Gegensatz zu Mercaptobenzimidazol, bei dem eine augenblicklich eintretende Adsorption mit der klarhaltenden Wirkung im Entwickler im sauren Bereich verbunden ist.

Einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Adsorbierbarkeit und Klarhaltung im Entwickler zeigt die Untersuchung der mit Alkylgruppen größer als C_4 substituierten Triaza-indolizine[19] im Gegensatz zu dem

[11] AGFA, J. REITSTÖTTER, DRP 431 634 (1.2.25); W. DIETERLE, O. MATTHIES und J. REITSTÖTTER, DRP 437 000 (8.10.25); P. WULFF und B. WENDT, DRP 445 753 (21.5.26).
[12] F. W. H. MUELLER, *International Congress on Photographical Sciences, Tokyo (Japan) 1967.*
[13] E. J. BIRR, *Z. wiss. Photogr. 47* (1952) 2.
[14] TH. R. THOMPSON, *Photogr. Sci. Eng. 3* (1959) 272.
[15] A. RADÓ, *Z. wiss. Photogr. 56* (1962) 141.
[16] H. W. WOOD, *J. Photogr. Sci. 14* (1966) 72.
[17] E. J. BIRR, C. BERTOLOTTO, G. CIBRAIO und M. GANDINO, *J. Photogr. Sci. 17* (1969) 91.
[18] E. J. BIRR, *Z. wiss. Photogr. 48* (1953) 103.
[19] E. J. BIRR, *Z. wiss. Photogr. 50* (1955) I 124.

Methyl- und Propyl-Derivat, die keine Klarhaltung und keine Adsorption auf dem Korn aufweisen. Der gleiche Zusammenhang zwischen Klarhaltung und Adsorption gilt auch für die physikalische Entwicklung[20].

Der Einfluß von verschiedenen Antischleiermitteln als Reifungszusatz[21] auf die Bildung von Silber und Silbersulfid wurde ebenfalls untersucht. Bei Gegenwart von Gelatine[22] zeigen Benztriazol und Nitrobenzimidazol stets eine Hemmung der Silberbildung mit steigender Konzentration ebenso wie ein mit einer Heptylgruppe substituiertes Triaza-indolizin, das zu den Antischleiermitteln zu rechnen ist. Die Silbersulfidbildung in Gelatine wird nur von Benztriazol gehemmt, nicht jedoch von Nitrobenzimidazol, eine Erscheinung, die später zu besprechen sein wird.

Der Einfluß von Phenylmercaptotetrazol auf die Bildung von Silbersulfid bei Gegenwart von Gelatine wurde von Berendsen, Faelens und Dupain-Klerkx[23] untersucht. Sie fanden nach einer Beschleunigung mit steigender Konzentration die zu erwartende Hemmung der Silbersulfidbildung durch dieses Antischleiermittel. Der bei geringen Konzentrationen beobachtete Anstieg der Bildungsgeschwindigkeit von Silbersulfid wird von den Autoren darauf zurückgeführt, daß bei kleinen Phenylmercaptotetrazol-Konzentrationen, die zu klein sind, um das Thiosulfat von der Oberfläche des Korns zu verdrängen, diese jedoch die Silbersulfidbildung durch die Stabilisierung kleiner Silbersulfidkeime katalysieren.

Die Wirkung der Antischleiermittel als Reifzusatz ist schematisch in Abb. 2 für ein beliebiges Antischleiermittel und für Nitrobenzimidazol wiedergegeben. Während die Empfindlichkeit bei Zusatz des Antischleiermittels vermindert wird und die Bildung von Reifkörperprodukten – eventuell nach einer Beschleunigung wie für Phenylmercaptotetrazol gezeigt – gestoppt wird, ergibt Nitrobenzimidazol ebenfalls das Abstoppen der photographischen Empfindlichkeit unter Empfindlichkeitsverlust und ebenfalls das Abstoppen der Silberbildung, aber eine unbeeinflußte oder sogar beschleunigte Weiterbildung von Silbersulfid.

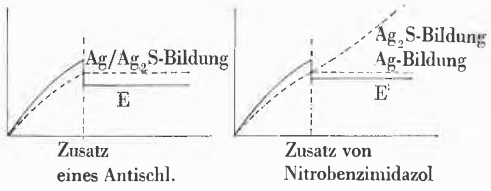


Abb. 2. Schematische Darstellung der Wirkung des Zusatzes von Antischleiermitteln zur Reifung

[20] R.B. Pontius, R.J. Newmiller und R.M. Cole, *Photographic Science, Symposium Zürich*, Focal Press 1963, S. 178.
[21] E.J. Birr, *Veröff. wiss. Photo-Labor* AGFA *IX* (1961) 7.
[22] Die Messungen von T. Habu *(J. Soc. Sci. Photogr. Japan 22* [1959] 6) wurden ohne Gelatine durchgeführt, so daß ihr Ausagewert für Emulsionen nur gering ist.
[23] R. Berendsen, P. Faelens und L. Dupain-Klerkx, *J. Photogr. Sci. 16* (1968) 31.

Der Empfindlichkeitsabfall der Emulsion bei Zusatz von Antischleiermitteln ist durch die Behinderung der Entwicklung infolge der Adsorption der Antischleiermittel auf den Keimen bedingt. Andererseits haben Hamilton und Brady[24] gezeigt, daß die Adsorption von Phenylmercaptotetrazol auf dem Halogensilberkorn die Konzentration der Zwischengitter-Silberionen herabdrückt und die mittlere freie Lebensdauer der Photoelektronen im Kristall erhöht, also direkt in den Elementarprozeß eingreift. Ob ein Teil des bei Zusatz von Phenylmercaptotetrazol zu beobachtenden Empfindlichkeitsverlustes auf diesen Eingriff in den Elementarprozeß zurückzuführen ist[25], erscheint fraglich[26], da das Methyl-substituierte Triaza-indolizin als Emulsionsstabilisator etwa gleich große Effekte auf die Zwischengitter-Silberionen und auf die Lebensdauer der Photoelektronen ohne Empfindlichkeitsverlust ergibt[24]. Sicher ist wohl nur, daß bei Zusatz von Antischleiermitteln wie von Emulsionsstabilisatoren zu Emulsionen die Empfindlichkeit nicht mehr als unabhängig von der Belichtungsintensität anzusehen ist[27].

4. Unterschiedliches Verhalten von Antischleiermitteln und Emulsionsstabilisatoren

Da die Antischleiermittel und Emulsionsstabilisatoren Silbersalze bilden und als Säuren und teilweise ebenfalls als Basen reagieren können, ist die Löslichkeit ihrer Silbersalze nicht mehr *p*H-unabhängig (Benzimidazole[18], Triazole, Tetrazole[28], Aza-indolizine[29, 30]).

Die Stabilisatoren nehmen an den beiden folgenden Gleichgewichten teil:

$$(1) \qquad [Ag^+]\,[Sta^-] = L,$$

$$(2) \qquad \frac{[H^+]\,[Sta^-]}{[HSta]} = K_s.$$

Bei der Dissoziation des Silbersalzes ist daher die Konzentration der gebildeten Silber-Ionen $[Ag^+]$ gleich der Summe der Konzentrationen der Stabilisator-Ionen $[Sta^-]$ und der nach (2) gebildeten undissoziierten Moleküle [HSta]:

$$(3) \qquad [Ag^+] = [Sta^-] + [HSta].$$

Setzt man (1) und (2) in (3) ein, so erhält man:

$$(4) \qquad [Ag^+] = \sqrt{L\left(1 + \frac{[H^+]}{K_s}\right)}$$

[24] J.F. Hamilton und L.E. Brady, *J. Physic. Chem. 66* (1968) 2384.
[25] H. Frieser, G. Haase und E. Klein, *Die Grundlagen der photographischen Prozesse mit Silberhalogeniden*, Frankfurt am Main 1968, Band 2, S. 727.
[26] A. Radó, *Kép-és Hangtechn. 6* (1961) 166.
[27] R.W. Swenson, F.C. Forsgard und R.V. Dyba, *Photogr. Sci. Techn. II 3* (1956) 162.
[28] E.J. Birr, *Z. wiss. Photogr. 49* (1954) 1.
[29] E.J. Birr, *Z. wiss. Photogr. 49* (1954) 261.
[30] E. Klein, *Z. wiss. Photogr. 52* (1958) 157. V.A. Pavlova, *Zh. Nauchn. i Prikl. Fotogr. i Kinematogr. 3* (1958) 101. G.F. Faerman, *J. Photogr. Sci. 15* (1967) 23. E.J. Birr [17].

oder nach PAVLOVA[30] bei Berücksichtigung auch der basischen Dissoziationskonstante K_b des Stabilisators:

$$(5) \qquad [Ag^+] = \sqrt{L\left(1 + \frac{[H^+]}{K_s} + \frac{[H^+]^2 K_b}{K_s K_w}\right)},$$

wobei K_w die Dissoziationskonstante des Wassers ist. Die Erweiterung (5) ist jedoch für die emulsionstechnisch wichtigen *p*H-Bereiche praktisch ohne Bedeutung.

In Abb. 3 ist die Konzentration der Silber-Ionen der Silbersalze einiger Antischleiermittel und Emulsionsstabilisatoren in Abhängigkeit vom *p*H-Wert eingetragen[17, 30].

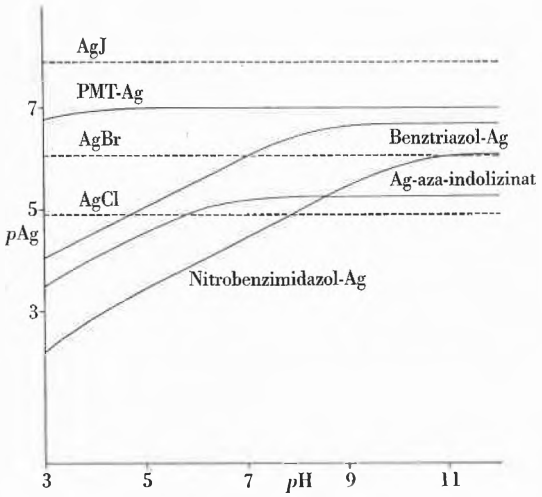


Abb. 3. Silberionenkonzentration der Silbersalze einiger Stabilisatoren in Abhängigkeit vom *p*H-Wert

Nach SCHEBERSTOW[31] ist die Adsorption eines Stabilisators auf einem Silberhalogenid weitgehend von dem Verhältnis der Löslichkeitsprodukte des Silbersalzes des Stabilisators und dem des Halogensilbersalzes bestimmt, auf dem die Adsorption stattfindet. Nach Abb. 3 wäre daher für das Methyl-oxy-triaza-indolizin ab *p*H 7 in erster Annäherung eine konstante Adsorption zu erwarten. Das ist jedoch nicht der Fall, wie die Bestimmung der Adsorption dieses Emulsionsstabilisators auf den Körnern einer Emulsion bei verschiedenen *p*H-Werten zeigt[17].

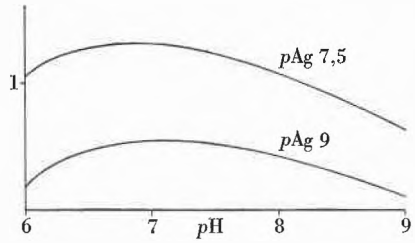


Abb. 4. Adsorption von Methyl-triaza-indolizin auf den Silberbromidkörnern einer Emulsion in Abhängigkeit von *p*H

[31] V. I. SCHEBERSTOW, *Usp. Nauchn. Fotogr.* 7 (1967) 25.

Der Verlauf der Adsorption in Abb. 4 beweist, daß die saure Dissoziationskonstante und damit die Konstitution des Emulsionsstabilisators einen größeren Einfluß auf die Adsorption hat, als aus der Formel (4) hervorgeht, und daß man aus dieser Formel kaum Aussagen über den Verlauf der Adsorption machen kann.

Neben dem Löslichkeitsprodukt und der Konstitution beeinflußt die Gelatine stark die Adsorption von Antischleiermitteln und Emulsionsstabilisatoren auf Silber und Silbersulfid[17], wie die in Tabelle 1 zusammengestellten Adsorptionen besonders auf Silber zeigen. Gleichzeitig weisen die Adsorptionsdaten der Tabelle mit und ohne Gelatine auf die Unmöglichkeit hin, ohne Gelatine gemessene Adsorptionen auf photographische Emulsionen zu übertragen.

Tabelle 1. Adsorbierte Menge Stabilisator in Mol · 10^6/g Ag bzw. Ag_2S

	Ag		Ag_2S	
	ohne Gelatine	mit Gelatine	ohne Gelatine	mit Gelatine
Methyl-triaza-indolizin	2,5	0,17	2,4	2,4
Nitrobenzimidazol	2,2	0,18	2,8	2,0
Benztriazol	3,2	2,0	3,2	3,0

Die über die Adsorption von Emulsionsstabilisatoren vorliegenden Messungen[32] zeigen, daß in einem System $AgBr/H_2O$/Gelatine die beiden günstigsten Verbindungen, nämlich die in 5-Stellung mit einer Methyl- oder Propyl-Gruppe substituierten 7-Hydroxy-triaza-indolizine, nur sehr wenig von der festen Phase adsorbiert werden, im Gegensatz zu den Homologen mit den höheren Alkyl-Substituenten. Diese Messungen wurden mit einem durch ein radioaktives C-Atom gekennzeichneten Aza-indolizin[33] erweitert und ergaben für die Adsorption dieses Emulsionsstabilisators auf der Kornoberfläche und in der vom Halogensilberkorn adsorbierten Gelatinehülle zusammen je nach der Konzentration des Aza-indolizins zwischen 0,7 und 7% der der Emulsion zugesetzten Gesamtmenge des Emulsionsstabilisators. Weitere Untersuchungen[17] führten zu der folgenden Verteilung der der Emulsion zugesetzten Aza-indolizin-Menge bei einer Konzentration des Stabilisators von 10^{-1} bis 10^{-3} Mol pro Liter einer Emulsion mit 92 g Gelatine und 100 g Silberbromid (1 g AgBr mit einer Kornoberfläche von 0,53 m^2) pro Liter

auf der Kornoberfläche des Halogensilbers	0,1 bis 1%
in der auf dem Korn adsorbierten Gelatine	0,7 bis 6,5%
und	
in der Gelatinephase zwischen den Körnern	99 bis 93%

[32] E. J. BIRR, *Z. wiss. Photogr. 50* (1960) I, 25.
[33] E. J. BIRR, M. GANDINO, P. M. TACCONI und F. POCCHIARI, *Photogr. Korr. 99* (1963) 163.

Diese Versuche unterstützen die schon früher gemachte Annahme[32], daß bei den *Emulsionsstabilisatoren* die Stabilisierung nicht mit dem auf dem Korn adsorbierten Anteil des der Emulsion zugesetzten Stabilisators zusammenhängt, sondern mit dem in der Gelatinephase befindlichen nicht adsorbierten Anteil. Hierzu im Gegensatz steht das Verhalten der mit höheren Alkylgruppen (ab C_4) substituierten Triaza-indolizine, bei denen die Stabilisierung eindeutig wie bei den Antischleiermitteln an die auf dem Korn adsorbierte Menge des Stabilisators gebunden ist.

Über die Adsorption der beiden Stabilisatorklassen an Silber und Silbersulfid liegen ebenfalls Untersuchungen vor. Wood[16] untersuchte mikrokalorimetrisch ihre Adsorption. Die Ergebnisse seiner Arbeit bestätigen die geringe Adsorption des Methyl-triaza-indolizins auf Silberbromid und Silber und die im Vergleich zu den Antischleiermitteln ebenfalls geringe Adsorption auf Silbersulfid. Die Untersuchung der Adsorption einer Reihe von Stabilisatoren auf Silber und Silbersulfid ohne und bei Gegenwart von Gelatine bestätigten diese Ergebnisse[17].

Die Untersuchung der gegenseitigen Beeinflussung von optischen Sensibilisatoren und Emulsionsstabilisatoren[19] zeigte, daß durch die Adsorption des Sensibilisators am Halogensilberkorn die Adsorption des Triazaindolizins vermindert wird, ohne daß photographisch eine Verminderung der Haltbarkeit der sensibilisierten Emulsion zu beobachten ist. Auch dies deutet darauf hin, daß von dem Methyltriaza-indolizin der nicht am Korn adsorbierte Anteil den Stabilisierungsvorgang in der Emulsion steuert.

Die *Emulsionsstabilisatoren* haben als Entwicklerzusatz[19], auch in großen Mengen angewandt, keinen Einfluß auf die entwickelte Klarheit. Zu dem gleichen Ergebnis kamen Faerman[34] und Faerman und Pletnew[35], die mit ihren Versuchen zeigten, daß die Konzentration des im Entwickler enthaltenen Triaza-indolizins die entwickelte Dichte im Gegensatz zu den Antischleiermitteln nicht beeinflußt.

Die Wirkung der Emulsionsstabilisatoren als Zusatz während des Reifprozesses ist von verschiedenen Seiten untersucht worden. Wir wollen uns hier nur mit den Arbeiten beschäftigen, die im System $AgBr/H_2O$/Gelatine, also unter Bedingungen, die mit den Emulsionsverhältnissen vergleichbar sind, durchgeführt wurden[21,23]. Die im System $AgBr/H_2O$ erhaltenen Ergebnisse sollen außerhalb unserer Betrachtung bleiben[36]. Diese Untersuchungen ergeben, daß bei geeigneter Konzentration der Emulsionsstabilisatoren die photographische Reifung vollständig aufgehoben wird, daß dabei aber die Bildung der Reifprodukte Silber und Silbersulfid nicht gehemmt wird, sondern beschleunigt weiterläuft[21]. Berendsen, Faelens und Dupain-Klerkx[23] haben darüber hinaus gezeigt, daß die Konzentration des Triaza-indolizins eine Rolle spielt. Bei geringen Konzentrationen durchläuft die Bildungsgeschwindigkeit des Silbersulfids ein Minimum, um dann mit steigender Azaindolizin-Konzentration einem Maximum zuzustreben.

Ein weiterer Unterschied ist der Empfindlichkeitszuwachs, den man bei Anwendung des Triaza-indolizins[37] im Gegensatz zu den Antischleiermitteln erhält, die praktisch alle die Empfindlichkeit erniedrigen. Schematisch ist die photographische Wirkung des Methyl-oxy-triazaindolizins als Reifzusatz in Abb. 5 dargestellt.

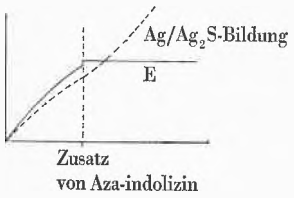


Abb. 5. Schematische Darstellung der Wirkung des Zusatzes von 5-Methyl-7-oxy-triaza-indolizin während der Reifung

Die folgende Gegenüberstellung faßt die photographischen Unterschiede zwischen *Antischleiermitteln* und *Emulsionsstabilisatoren* als Zusätze zur Emulsion und zur Entwicklung in vereinfachter Form, also ohne Berücksichtigung von Konzentration, *p*H usw., zusammen.

		Antischleiermittel	Emulsionsstabilisator
Emulsion	Photographische Reifung	gestoppt	gestoppt
	Ag/Ag_2S-Bildung	gestoppt	beschleunigt
	Empfindlichkeit	vermindert	gesteigert
	Klarhaltung	gut	gut
	Wirkung beruht auf	adsorbiertem Anteil	nicht adsorbiertem Anteil
Entwicklung	Klarhaltung	gut	ohne Einfluß
	Empfindlichkeit	vermindert	ohne Einfluß

5. Der Wirkungsmechanismus der Emulsionsstabilisatoren

Zur Klärung des Wirkungsmechanismus der *Emulsionsstabilisatoren* müssen die folgenden drei Fragen beantwortet werden:

1. Weshalb zeigt ein Emulsionsstabilisator, trotzdem er auf den Keimen der Emulsion adsorbiert ist, im Entwickler keine Wirkung?

[34] G. P. Faerman, *Zh. Nauchn. i Prikl. Fotogr. i Kinematogr. 4* (1959) 235.

[35] G. P. Faerman und A. P. Pletnew, *Usp. Nauchn. Fotogr. 5* (1957) 114.

[36] R. Berendsen, P. Faelens, B. Tavernier und L. Klerkx, *J. Photogr. Sci. 13* (1965) 171. T. Habu[21].

[37] H. Mudrovcic, *Sci. Ind. Photogr. 24* (1953) 2, 53. G. P. Faerman und A. P. Pletnew[35] (dortselbst Abb. 6, Oxymethyl-triaza-indolizin als Zusatz zur Entwicklung einer flüssigen Emulsion). G. F. Duffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, London 1966, S. 133. M. V. Mishakowa, A. V. Borin und L. P. Shaimardanova, *Zh. Nauchn. i Prikl. Fotogr. i Kinematogr. 12* (1967) 245. Pat. USSR 184 612 (23.3.64).

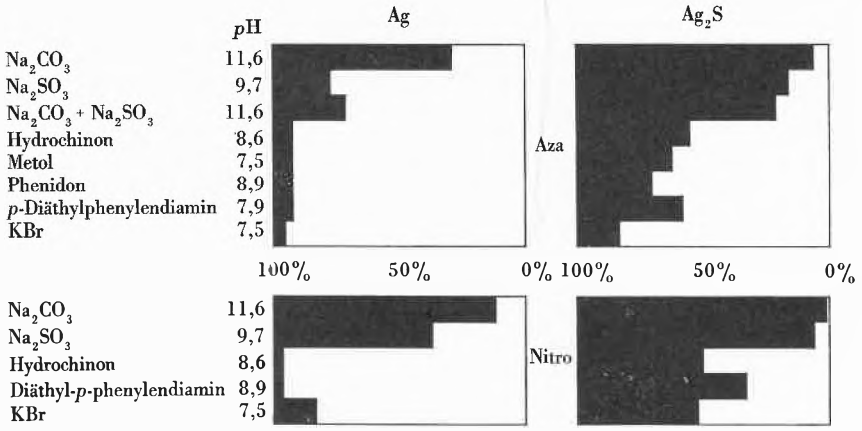


Abb. 6. Desorption von Triaza-indolizin und Nitrobenzimidazol von Silber und Silbersulfid

2. Wie kann ein Emulsionsstabilisator als Emulsionszusatz die Empfindlichkeit steigern?
3. Wie kann ein Emulsionsstabilisator als Reifzusatz die Empfindlichkeit bei beschleunigter Weiterbildung von Silber und Silbersulfid abstoppen?

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß der Emulsionsstabilisator Methyl-triaza-indolizin auch in Gegenwart von Gelatine auf Silber und Silbersulfid adsorbiert wird. Dementsprechend ist eine Behinderung der Entwicklung ähnlich wie durch die Antischleiermittel zu erwarten. Wie aus Abb. 6 hervorgeht[17], in der die durch die Bestandteile eines Entwicklers nicht desorbierten Mengen der auf Silber und Silbersulfid adsorbierten Stabilisatoren in Prozenten als schwarze Blöcke eingetragen sind, tritt die hemmende Wirkung des Emulsionsstabilisators im Entwickler jedoch nicht ein, da er von den Keimen durch bestimmte Bestandteile des Entwicklers desorbiert wird. Die einzelnen Komponenten des Entwicklers haben dabei eine verschieden starke desorbierende Wirkung. Den stärksten desorbierenden Einfluß haben die Bromionen und die Entwicklersubstanzen, dann Sulfit, den geringsten Einfluß zeigt das Alkali[38]. Die graphische Darstellung zeigt weiterhin, daß die Desorption von Silbersulfid in Übereinstimmung mit der von Wood gefundenen höheren Adsorptionswärme geringer ist. Wesentlich schwieriger als Triaza-indolizin ist Nitrobenzimidazol von den Keimen zu desorbieren. Auf diese erschwerte Desorption ist seine hemmende Wirkung als Antischleiermittel im Entwickler im Gegensatz zu den Emulsionsstabilisatoren zurückzuführen, die im Entwickler keinen Einfluß zeigen.

Verwendet man einen Entwickler, der kein Kaliumbromid und keine organischen Entwicklersubstanzen enthält, dem also die beiden am stärksten desorbierenden Bestandteile fehlen, wie z. B. einen physikalischen Silbernitrat-Natriumsulfit-Entwickler, so gelingt es nicht mehr, das an den Keimen adsorbierte Triaza-indolizin vollständig zu desorbieren, und die hemmende Wirkung der Substanz tritt in diesem Entwickler in Erscheinung (Thompson[14], dortselbst Abb. 1 und Tabelle 3).

[38] Vgl. E. Günther, *Photogr. Korr. 102* (1966) 108.

Tabelle 2. Menge der am Korn adsorbierten Gelatine bei Gegenwart von Stabilisatoren

Konzentration des Stabilisators	0 Mol/ Liter	$(2) \cdot 10^{-3}$ Mol/ Liter	10^{-2} Mol/ Liter	$5 \cdot 10^{-2}$ Mol/ Liter
5-Methyl-7-oxy-1,3,4-triaza-indolizin	100%	86%	51%	16%
Nitrobenzimidazol	100%	100%	100%	100%

Zur Beantwortung der zweiten Frage ist in Tabelle 2 der Einfluß der Adsorption des Antischleiermittels Nitrobenzimidazol und des Emulsionsstabilisators 5-Methyl-7-oxy-1,3,4-triaza-indolizin auf die am Korn adsorbierte Gelatinemenge zusammengestellt[17].

Die Annahme erscheint berechtigt, besonders unter Berücksichtigung des später zu besprechenden Einflusses der adsorbierten Gelatine auf die Entwicklungszeit, daß auf dieser starken Verminderung der am Halogensilber adsorbierten Gelatinemenge und dem dadurch ermöglichten leichteren Zutritt der Entwicklersubstanzen zum Korn der Anstieg der Empfindlichkeit bei Anwendung von Emulsionsstabilisatoren beruht. Gleichzeitig mit der Verminderung der adsorbierten Gelatine tritt eine starke Steigerung der Konzentration des Triaza-indolizins in der adsorbierten Gelatinehülle ein[17, 33].

Faerman und Pletnew[35] haben die Entwicklungsgeschwindigkeit einer Reihe von Silbersalzsolen nach Zugabe von Antischleiermitteln und Emulsionsstabilisatoren bei verschiedenen Gelatinekonzentrationen untersucht. In Abb. 7 sind die Ergebnisse für eine entwickelte Dichte 0,15 graphisch dargestellt. Für Phenylmercaptotetrazol wurden die Werte für die maximal entwickelte Dichte 0,04 eingetragen.

Die Unterschiede zwischen den beiden eingetragenen Meßreihen für Silberbromid weisen auf die schwierige Reproduzierbarkeit der photographischen Eigenschaften der Sole bei ihrer Herstellung mit geringen Mengen Gelatine hin.

Die untersuchten Silbersalze zeigen eindeutig einen Anstieg der Entwicklungszeit mit der Gelatinekonzentration, die einen stärker wie Silberbromid oder Phenyl-

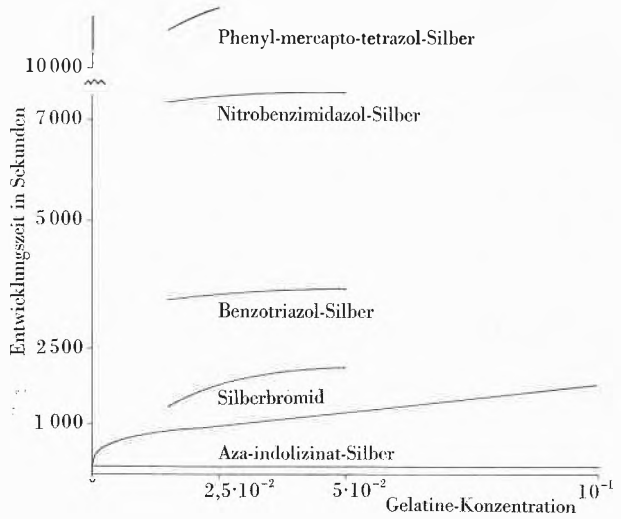


Abb. 7. Abhängigkeit der Entwicklungszeit von Silbersalzsolen von der Gelatinekonzentration

mercaptotetrazol-Silber, andere dagegen einen geringeren Anstieg wie Nitrobenzimidazol-Silber. Mit steigender Gelatinekonzentration streben alle Salze einer für die einzelnen Silberverbindungen charakteristischen Entwicklungszeit zu, die, wie aus der Reihenfolge der Entwicklungszeiten der einzelnen Salze hervorgeht, nicht allein durch das Löslichkeitsprodukt der Silbersalze bestimmt ist.

Die Abhängigkeit der Entwicklungszeit von der Gelatinekonzentration entspricht einer wachsenden Bindung von Gelatine an die Salze, bis mit steigender Konzentration der Gelatine eine maximale Bindung erreicht ist. Die Hemmung der Entwicklung durch die gebundene Gelatine ist sehr ausgeprägt. So wird z.B. Silberbromid in einer $2{,}5 \cdot 10^{-4}$-%-Gelatinelösung in 50 Sekunden zu einer Dichte 0,15 reduziert, in einer 0,1prozentigen Gelatinelösung dagegen erst in 1777 Sekunden. Umhüllt ist bei den Silbersalzen stets das Silberion, dessen Komplexbildung mit Gelatine bekannt ist[3]. Komplexe zwischen Halogenionen und Gelatine oder Stabilisatoren und Gelatine sind dagegen unbekannt[41]. In den Salzen wird das Silberion durch das Anion nicht vollständig abgesättigt, sondern kann noch Nebenvalenzen zur Bindung der Gelatine betätigen. Selbst im Phenylmercaptotetrazol-Silber mit einem Löslichkeitsprodukt von 10^{-15} oder weniger[39] treten noch Nebenvalenzen zur Bindung von Gelatine auf, ebenso wie in den Silberionen im Silbersulfid, wie die Beeinflussung der Adsorption der Stabilisatoren auf Silbersulfid durch Gelatine beweist[17].

Die Bindung von Gelatine durch das Silberion entspricht der Solvatisierung von Ionen in Lösungsmitteln, nur daß in wäßriger Gelatinelösung das Silberion nicht allein durch Wassermoleküle hydratisiert, sondern teilweise durch die viel stärker an das Silberion gebundenen Gelatinemoleküle solvatisiert wird.

[39] E. GÜNTHER, *International Congress on Photographic Sciences, Tokyo (Japan) 1967.*

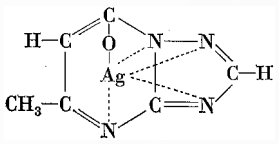
Eine Entwicklungszeit, die vollständig unabhängig von der Gelatinekonzentration ist, hat dagegen das Silber-Triaza-indolizinat. Für Silberbromid und Silber-Triaza-indolizinat sind in Tabelle 3 für einige entwickelte Dichten die Entwicklungszeiten in Sekunden bei verschiedenen Gelatinekonzentrationen nach FAERMAN und PLETNEW[35] zusammengestellt.

Tabelle 3. Entwicklungszeiten in Sekunden von Silberbromid und Silber-Triaza-indolizinat für verschiedene Dichten und Gelatinekonzentrationen

Ag-Verbindung	D	Gelatine-Konzentration $2{,}5 \cdot 10^{-4}$%	$5 \cdot 10^{-2}$%	10^{-1}%
AgBr	0,15	50	1193	1777
	0,40	66	1725	2505
	0,80	98	–	3488
Ag-Triaza-indolizinat	0,15	149	145	143
	0,40	182	182	170
	0,80	239	257	220

Die Unabhängigkeit der Entwicklungszeit des Silber-Triaza-indolizinats von der Gelatinekonzentration entspricht einem Silberion, das im Gegensatz zu den Silberionen der anderen untersuchten Salze keine Nebenvalenzen mehr zur Bindung der Gelatine frei hat, da diese schon durch das Triaza-indolizinat-Ion abgesättigt sind. Es reagiert als «nacktes», nicht durch Gelatine solvatisiertes Ion mit konstanter, von der Gelatinekonzentration der Lösung unabhängiger Geschwindigkeit, die gegenüber Silberbromid in 0,1prozentiger Gelatine etwa 12- bis 15fach höher ist.

Schematisch läßt sich die Bindung des Silberions im Silber-Triaza-indolizinat etwa in der folgenden Form darstellen:



Bei der Lagerung der Emulsionen, die mit Triaza-indolizin stabilisiert sind, wandern die noch in der Gelatinephase zwischen den Körnern vorhandenen Reifkörper zu der Oberfläche des Korns. Dabei müssen sie durch die auf dem Korn adsorbierte Gelatinehülle diffundieren. Es war gezeigt worden, daß in der adsorbierten Gelatinehülle die Triaza-indolizin-Konzentration gegenüber der Gelatinephase erheblich erhöht ist[33, 17]. Ein Teil dieses Triaza-indolizins liegt entsprechend dem pH und pAg der Emulsion als Silber-Triaza-indolizinat vor.

In der adsorbierten Gelatinehülle trifft der Reifkörper auf folgende Silberverbindungen:

- Silberionen, die mit Bromionen verbunden sind,
- Silberionen, die komplex durch Gelatine gebunden sind, und
- Silberionen, die als Silber-Triaza-indolizinat gebunden vorliegen.

Da die Silberionen des Silberbromids und des Silbergelatinats durch Gelatine solvatisiert sind, reagieren sie mindestens eine Zehnerpotenz langsamer als das Silber-Triaza-indolizinat. So kommt es durch die mit der größten Reaktionsgeschwindigkeit unter den möglichen Reaktionen ablaufende Umsetzung zwischen Reifkörpern und Silber-Triaza-indolizinat *zwangsläufig* zur Abscheidung der Produkte der chemischen Reifung in photographisch unwirksamer Form in der am Korn adsorbierten Gelatinehülle. Die so abgeschiedenen Reifkörper sind jedoch nicht vollständig photographisch inaktiv. Sie können unter gewissen Bedingungen eine Erhöhung des Gelbschleiers der Emulsion bei physikalischer Entwicklung hervorrufen.

Soweit in der Gelatinephase zwischen den Körnern eine genügende Konzentration des Triaza-indolizinat-Silbers vorhanden ist, kann dort ebenfalls die Umsetzung der Reifkörper und die Abscheidung der Reifprodukte stattfinden. Auf diese Weise ist der Befund von Berendsen, Faelens und Dupain-Klerkx[23] über die Bildung von 40% des Silbersulfids in der Gelatinephase zwischen den Körnern bei Gegenwart von Triaza-indolizin gegen 10% ohne den Emulsionsstabilisator zu erklären.

Wird das Triaza-indolizin während der Nachreifung der Emulsion oder vor ihrem Verguß dieser zugesetzt, so ist zu berücksichtigen, daß das Triaza-indolizin zuerst das auf der Kornoberfläche adsorbierte, nicht umgesetzte Thiosulfat verdrängt[40]. Dieses von der Oberfläche desorbierte Thiosulfat steht beim Eintritt in die adsorbierte Gelatinehülle dann den gleichen Reaktionspartnern gegenüber wie die aus der Gelatinephase zum Korn diffundierenden Reifkörper. Das Abstoppen der Reifung einer Emulsion durch einen Emulsionsstabilisator besteht ebenfalls in der Umwandlung der noch vorhandenen Reifkörper in photographisch unwirksame Produkte in der adsorbierten Gelatinehülle.

Die von Berendsen, Faelens und Dupain-Klerkx[23] beobachtete Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Silbersulfidbildung von der Triaza-indolizin-Konzentration und die Ausbildung eines Minimums der Geschwindigkeit ist wie folgt zu verstehen. Das Minimum liegt bei einer Konzentration des Triaza-indolizins, die für eine normale Stabilisierung noch nicht ausreicht. Der Abfall der Geschwindigkeit kommt durch die Verdrängung des Thiosulfats von der Kornoberfläche durch das Triaza-indolizin zustande. Dabei tritt eine Verlangsamung der Reaktion auf, da die Konzentration des Thiosulfats an der Kornoberfläche abnimmt. Mit steigender Konzentration des Triaza-indolizins und der damit wachsenden Konzentration des Silber-Triaza-indolizinats in der adsorbierten Gelatinehülle beginnt an dieser Stelle die Umsetzung des desorbierten Thiosulfats zu Silbersulfid und erreicht mit weiterer Konzentrationserhöhung ihren maximalen Wert. Auf dem absteigenden und aufsteigenden Ast des Minimums wechselt also Reaktionsort und Reaktionspartner (Übergang vom Silberion der Kornoberfläche zum Silberion des Silber-Triaza-indolizinats in der adsorbierten Gelatinehülle).

Ebenfalls interessant ist das Verhalten der Silberbromid-Komplexe $AgBr_n^{(n-1)-}$. Auch in diesem Fall sind die Nebenvalenzen der Silberionen teilweise oder ganz abgesättigt, so daß die Silberionen nicht mehr durch Gelatine solvatisiert und daher sehr reaktionsfähig sind. Da diese Komplexe im Gegensatz zum Silber-Triaza-indolizinat stark auf der Kornoberfläche adsorbiert sind, so bilden sie mit hoher Reaktionsgeschwindigkeit photographisch aktive Reifprodukte, die den starken Schleieranstieg bei hohem *p*Ag hervorrufen.

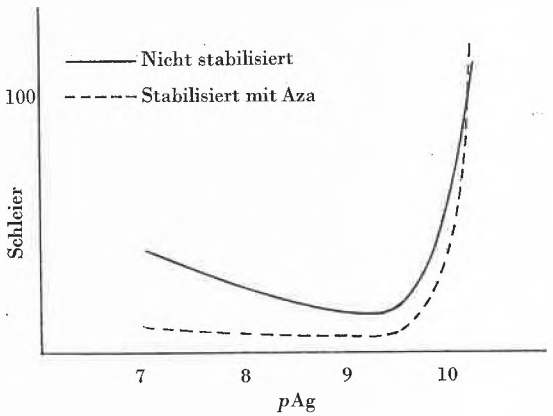


Abb. 8. Abhängigkeit des Schleiers vom *p*Ag

Dieser Schleieranstieg bei hohem *p*Ag ist durch das Triaza-indolizin nicht stabilisierbar (Abb. 8). Da *p*L des Silber-Triaza-indolizinats 10,35 ist, müßte bei *p*Ag 10 die Konzentration des Triaza-indolizins in der adsorbierten Gelatinehülle etwa 0,4-*n* sein, damit überhaupt Silber-Triaza-indolizinat zur Reaktion mit den Reifkörpern zur Verfügung steht, eine Konzentration, die nur schwierig erreichbar ist.

Es war darauf hingewiesen worden, daß Nitrobenzimidazol die Bildung von Silbersulfid beschleunigt, die Bildung von Silber aber verlangsamt[21]. Die Messungen von Faerman und Pletnew[35] zeigen, daß der Anstieg der Entwicklungszeit von Silber-Nitrobenzimidazol mit der Gelatinekonzentration der Lösung sehr gering ist. Die Nebenvalenzen des Silberions sind daher innerhalb der Silber-Nitrobenzimidazol-Verbindung schon weitgehend abgesättigt, so daß das Silberion nur von einer geringen Menge adsorbierter Gelatine umgeben ist. Diese geringe Menge der adsorbierten Gelatine führt noch zu einer Verlangsamung der Bildung von Silber, aber zu einer Beschleunigung der Silbersulfidbildung in Gegenwart von Nitrobenzimidazol[41].

Der Verfasser dankt der Ferrania S. p. A., 3 M Co. Subsidiary, für die Genehmigung zur Veröffentlichung dieser Arbeit.

[40] A. V. Borin, A. F. Bogoyarslenski, I. A. Novikov und N. N. Siletskaya, *Tr. Vses. Nauchn.-Issled Kinofotoinst. 37* (1960) 78. R. Berendsen, P. Faelens und B. Tavernier, *J. Photogr. Sci. 13* (1965) 171. J. F. Harvey, *J. Photogr. Sci. 14* (1966) 204.

[41] Auf eine kürzlich erschienene Arbeit über die Bindung von Cl^- und Br^- an Gelatine machte freundlicherweise Herr Dr. Cash, 3 M Harlow (England) aufmerksam: H. Hoermann und Shri Ananthanarayanan, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 348* (1967) 995.

The Prototropic Tautomerism of Heteroaromatic Compounds[1,2,3]

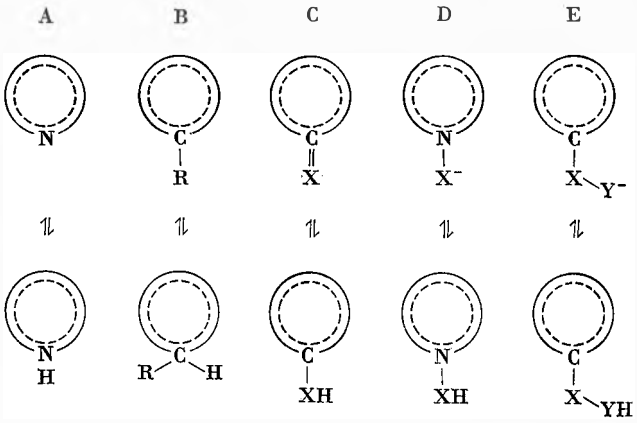
By A. R. Katritzky
School of Chemical Sciences, University of East Anglia, Norwich NOR 88C (England)

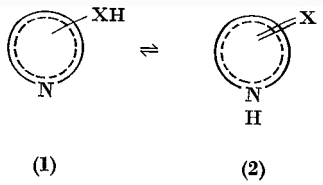
Summary

A survey is made of the present knowledge of heteroaromatic tautomerism, covering its definition and scope, experimental and theoretical significance, methods of study, the available results and the conclusions and generalisations which can now be drawn.

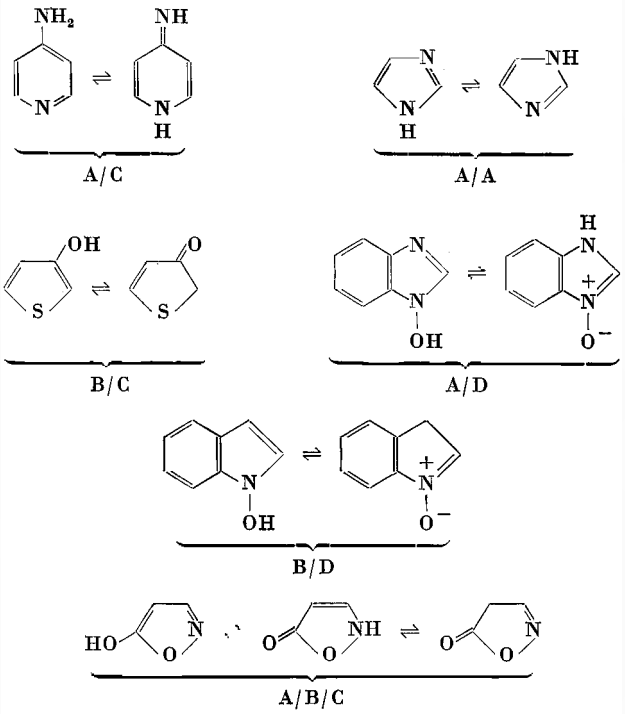
The prototropic tautomerism of heteroaromatic compounds comprises all those cases where a mobile hydrogen atom can move (as a proton) from one site to another in a heteroaromatic molecule. The most common type (cf. 1 ⇌ 2) involves the movement of a proton between a cyclic nitrogen atom and a substituent atom directly connected to the ring. A comprehensive classification of the possible types is shown in Scheme I. The top row of formulae in Scheme I shows the various sites available: (A) a cyclic sp^2-hybridised nitrogen, (B) an sp^2-hybridised ring carbon; (C) an sp^2-hybridised atom directly attached to a ring carbon atom; (D) an atom directly attached to a ring nitrogen; and (E) a side chain atom not directly attached to the ring. The lower row of formulae in Scheme I shows the corresponding potential sites from which a proton can be removed. Any heteroaromatic molecule which contains at least one site of the type shown in the upper together with one of those shown in the lower row of formulae in Scheme I is capable of prototropy.

Scheme I





Scheme II



(Captial letters refer to types in Scheme I)

The prototropic tautomerism of heteroaromatic compounds can be classified according to the sites: a few examples are given in Scheme II. The number of possible classes is very large[2] and the present article is concerned mainly with the tautomerism of substituents, i.e. types A/C, and A/B/C in Scheme II. The most important substituents which can become involved in tautomerism are shown in Table 1.

Table 1. Tautomeric Substituents

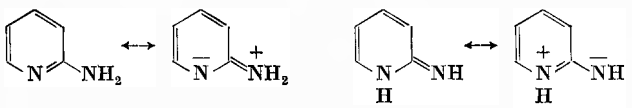
—OH, Hydroxy	⇌	:O, oxo
—SH, Thiol	⇌	:S, thione
—NH_2, Amino[a]	⇌	:NH, imino
—CH_3, Methyl[b]	⇌	:CH_2, methylene

[a] NHR substituted amino can have properties considerably modified.
[b] CHRR′ can be similarly modified.

[1] Based on lectures given on March 7th 1969 at the Basler Chemische Gesellschaft and on May 13th 1969 at the Dutch National Symposium on Heterocyclic Chemistry, Lunteren.
[2] A full account of this subject up to 1962 is given by A. R. Katritzky and J. M. Lagowski, *Adv. Heterocyclic Chem. 1* (1963) 311 and 339, *2* (1963) 1 and 27.
[3] See also shorter accounts (a) A. R. Katritzky, *Quaderni de La Ricerca Scientifica 53* (1968) 36; (b) A. R. Katritzky, *Chem. & Ind. 1965*, 331.

I. The Importance of Heteroatomic Tautomerism

Having defined the subject it is necessary to consider the reasons why its study is of significance. All chemists are aware of the tremendous increase in factual knowledge which has been made recently in all branches of chemistry; in this general advance heterocyclic chemistry has certainly not been left behind. It is no longer possible to try and commit to memory all the methods of synthesis and all the reactions of even a fairly small class of heterocyclic compounds. It is now quite essential to place the old facts and the new ones together in a proper systematic scheme and to use the logic behind the scheme to remember them. Several recent textbooks have in fact taken this approach.[4] It is quite fundamental to a rational organisation of the reactions of heterocyclic (or any other group of) compounds that they should be depicted in the reaction mechanism scheme in the correct tautomeric form. For this, it is necessary to know the position of equilibrium between the two or more tautomers that may be present or, more precisely, to know the energy difference between the alternative forms. In addition to tautomeric forms, it is naturally important to consider, in any study of reactivity, the concentrations of the various ionic species which exist, and thus pK_a values are also highly significant. One example of the importance of tautomeric structure in the interpretation of reaction mechanisms will be given. 2-Aminopyridine can exist as such (**3**) or in the imino form (**5**); both of these tautomeric forms are mesomeric, thus **3** has contributions from the charge-separated structure **4**, and the imino form **5** from the charge-separated structure **6**. A cursory glance at the structures indicates that the amino compound should be attacked by electrophiles at the ring nitrogen atom, whereas the imino compound should be attacked by electrophiles at the exocyclic nitrogen atom. For a correct interpretation of the chemistry of 2-aminopyridine, it is thus clearly necessary to realise which of the two forms in entering into the reaction.

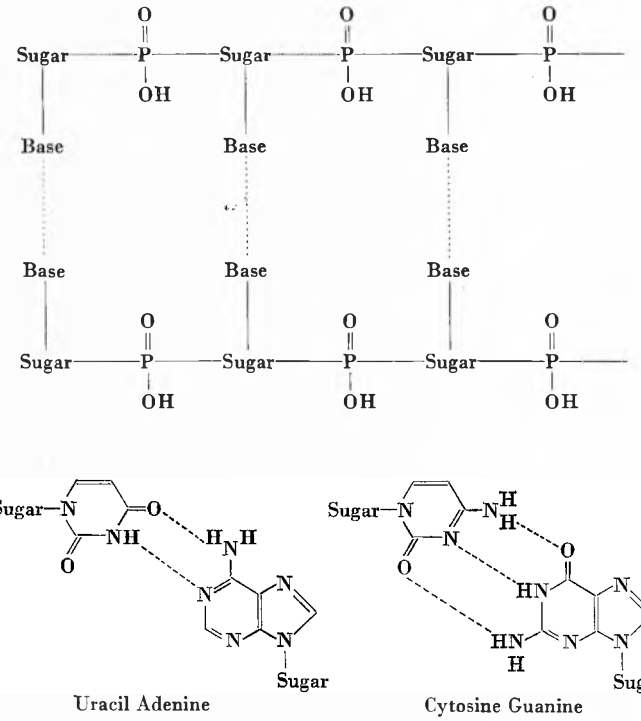


(3) (4) (5) (6)

There are of course numerous examples in the older literature where wrong conclusions have been drawn by correct reasoning on incorrect structures and sometimes correct conclusions have been drawn by incorrect reasoning on incorrect structures! We must realise that the classical chemists were often confused by the lack of accurate data on tautomeric equilibria, and we must credit them for their progress in spite of the lack of modern theory. However, it is unfortunately true that many incorrect inferences are still being drawn today. One of the reasons for this is the unfortunate tendency of some otherwise highly intelligent and reasonable chemists to represent tautomeric heterocyclic compounds by other than the predominantly existing tautomer. As will become clear during the course of this survey, the information presently available now enables us to predict with a good chance of success the predominant tautomeric structure for nearly all the heterocyclic compounds that we are likely to encounter. Surely *this* is the structure by which they should be named and, more importantly, depicted in reaction schemes. It is perhaps not essential to trained heterocyclic chemists that they use the correct structure, as they should be able to avoid most of the pitfalls with which such a practice is associated; however, it seems very difficult to expect Biochemists and Biologists to have any understanding of the subject at all if we do not write down what we mean.

A good example of the potential dangers involved is given by the case of the nucleic acids. It is well known that these compounds consist of sugar phosphate chains, that various heterocyclic bases are linked to the sugar molecules, and that hydrogen bonding between base pairs links together two such chains in a double helix. It is clearly important that, e.g., uracil exists in the dioxo form and that adenine exists in the amino form, in order for the double helix to have the correct hydrogen bonding, as shown in Scheme III. Considerable confusion

Scheme III

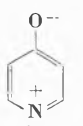


[4] Cf., e.g., A.R. Katritzky and J.M. Lagowski, *The Principles of Heterocyclic Chemistry*, Methuen, London/New York 1967; also available in translation as *Principles de la Chimie des Composés Hétérocycliques*, Gauthier-Villars, Paris 1968; *Chemie der Heterocyclen*, Springer, Heidelberg 1968, and in other languages.

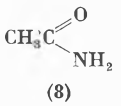
was initially engendered because uracil was frequently written in the hydroxy form by chemists: a graphic account has been given[5] of the difficulties encountered in sorting this out.

There is a further possible importance of tautomerism with respect to the nucleic acids. It is well known that the transfer of genetic information occurs by the nucleic acid double helix becoming unwound and each of the sugar phosphate chains building onto it a new complimentary chain: thus, every uracil molecule takes up a new adenine molecule, *etc.* Occasionally a "mistake" occurs and this is seen as a mutation in the replicated nucleic acid. The mechanism of such "mistakes" is not yet clearly understood, but there is at least a strong possibility that they could occur by the uracil reacting in the tautomeric hydroxy form of which a very small amount is present at equilibrium.[6] Uracil in the monohydroxy form has a structure which prevents it from pairing with adenine, but it now resembles cytosine and can thus pair satisfactorily with guanine. A genetic "mistake" or mutation could arise in this manner.

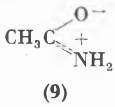
The question of the description of the tautomeric forms is an important one. Some authors have described the tautomerism between 4-hydroxypyridine and 4-pyridone as between the "aromatic" and the "non-aromatic" form. In the writer's opinion, this is most misleading as 4-pyridone must be considered an aromatic compound on all the major criteria of aromaticity. In particular, all the ring atoms have a *p*-orbital suitably aligned for cyclic conjugation and the HÜCKEL rule is obeyed. Although there has been considerable controversy[7,8] regarding the magnitude of the ring current in the 4-pyridone, all measurements agree in showing some aromaticity. Other authors accept the aromaticity of pyridones but argue that e.g. 4-pyridone should be depicted as the zwitterionic structure **7**. Of course, this canonical form is an important contributor to the resonance hybrid of 4-pyridone but it would be quite inconsistent to depict 4-pyridone solely as **7**. We would all write acetamide down in the uncharged form **8** rather than **9**. It is both conventional and convenient to write uncharged forms for mesomeric species rather than charged ones. Again, we normally write benzene with three double bonds, in full knowledge that the "double" and "single" bonds in such a formulation all have the same length.



(7)



(8)



(9)

[5] J.D.WATSON, *The Double Helix; a personal account of the discovery of the structure of* DNA, Werderfeld, London 1968.

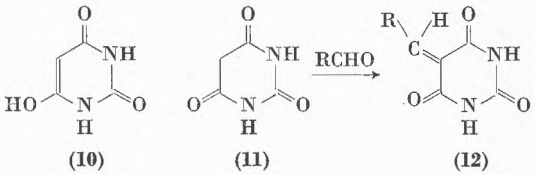
[6] J.D.WATSON and F.H.C.CRICK, *Cold Spring Harbour Symposium Quant. Biol. 18* (1953) 123.

[7] J.A.ELVIDGE and L.M.JACKMAN, *J. Chem. Soc. 1961*, 859.

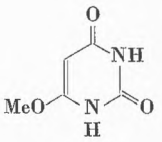
[8] R.J.ABRAHAM and W.A.THOMAS, *J. Chem. Soc. (B) 1966*, 127.

II. Methods of Investigation of Hetero-aromatic Tautomerism

Available methods may be divided into two classes: chemical and physical. There are many examples of incorrect conclusions being reached regarding the tautomeric structure of a heteroaromatic compound from the incautious application of chemical methods. A classical case is barbituric acid: of the many tautomeric structures that can be drawn from this compound, two were widely disputed and considerable spurious chemical evidence was originally offered in support of both hydroxy-structure **10** and trioxo-structure **11**. Thus, the hydro-structure **10** was favoured over the trioxo form **11**: (a) because of the strongly acidic character of barbituric acid, and (b) because diazomethane reacts with barbituric acid to yield the methoxy derivative **13**.



(10) (11) (12)



(13)

It is easily seen that both these lines of reasoning are incorrect. If the hydroxy form **10** did predominate, then it would have to be a *weaker* acid than the tautomer **11**; from elementary thermodynamic considerations, it can be shown that pK_a (**10**) $- pK_a$ (**11**) $= \log K_T$. Further, although it used to be believed that diazomethane reacted with active hydrogen compounds to insert a methyl group precisely in the place of the hydrogen atom GOMPPER[9] has shown that such reactions do not involve any so called *direct* replacement of hydrogen by methyl. The correct mechanism involves first the formation of the anion and the methyldiazonium cation, these intermediate products then react together to give the methylated derivative. The position taken up by the entering methyl group depends on the structure of the anion, particularly on the relative electro-negativities of the various electrophilic centers.

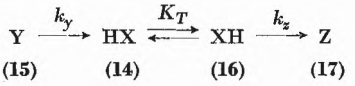
The old protagonists for the trioxo form **11** were on equally weak ground with their contention that the reaction of barbituric acid with aldehydes to give compounds of structure **12** indicated the presence in barbituric acid of a methylene group. This last reaction is a type of aldol condensation, the mechanism of which involves either the hydroxy form or, more likely, the

[9] R.GOMPPER, *Adv. Heterocyclic Chem. 2* (1963) 245.

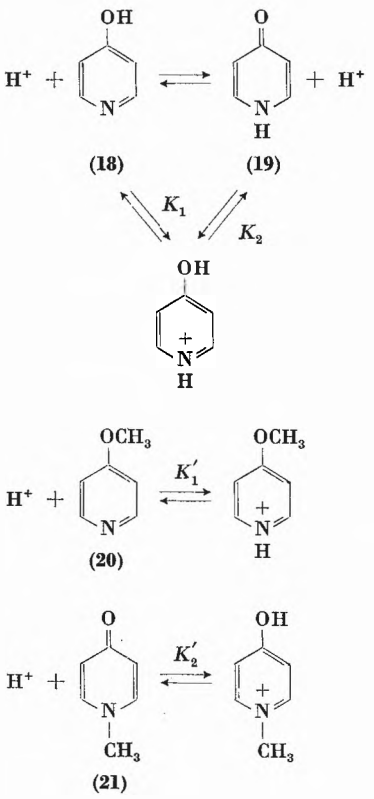
mesomeric anion in which the charge is spread between the carbon and oxygen atoms.

It is not the purpose of this article to heap scorn on the chemists of twenty years or more ago who advanced such evidence in good faith. They knew no better. Unfortunately, such evidence is still, on occasion, advanced today in the literature.

It should be emphasized that it is possible to apply chemical methods to the study of heterocyclic tautomerism. Suppose tautomeric form **14** reacts with a reagent to give **15**, while tautomeric form **16** reacts with the same reagent to give **17**. The ratio of the products **15** and **17** will depend on the tautomeric ratio K_T and the ratio of the individual rate constants k_y and k_z. Unless k_y/k_z is known or can be estimated nothing definite can be deduced as regards K_T from the product ratio. At present, the physical methods are certainly much easier to apply and more reliable and the rest of this lecture will be devoted to infomation obtained using them. However, in some cases it is difficult to apply physical methods and it may well be that in certain cases chemical methods will make a comeback. A promising example involves the study of the kinetics of hydrogen-deuterium exchange.[10]



Scheme IV



[10] U. Bressel, A. R. Katritzky and J. Lea, *J. Chem. Soc. (B)*, in press.

Physical methods for the study of tautomerism often depend on the concept of "fixed derivatives". By a fixed derivative is meant a model compound in which the tautomerism has been frozen, usually by substitution of a methyl group for the labile hydrogen atom. Thus, for 4-hydroxypyridone **18** and 4-pyridone **19** the corresponding fixed derivatives are 4-methoxypyridine **20** and 1-methylpyridone **21**. The basis of many physical methods is to compare some property of the potentially tautomeric compounds with the same property of each of the two (or more) fixed forms. An example of this is shown in Figure 1, where the ultraviolet spectrum of 4-pyridthione is compared with the spectra of its two alternative methyl derivatives. Two things are quite

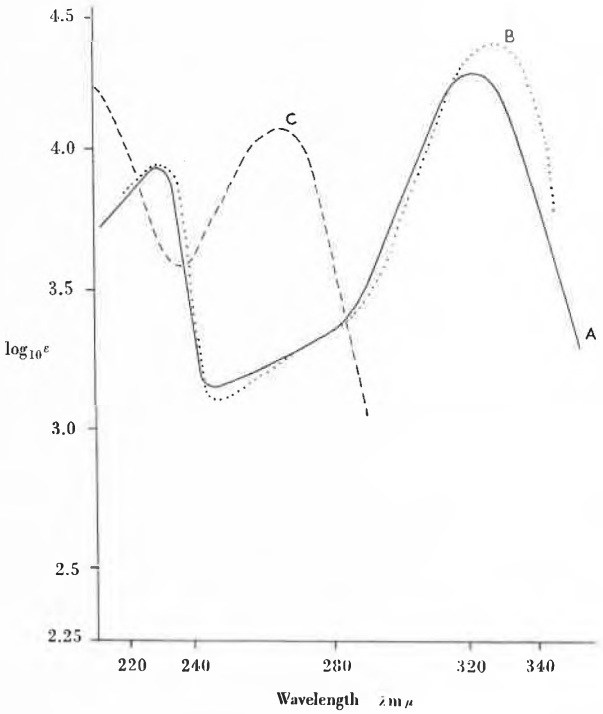


Figure 1. Ultraviolet spectra of (A) 4-pyridthione, (B) 1-methyl-4-pyridthione, and (C) 4-methylthiopyridine

clear from Figure 1: first, that 4-pyridthione exists mainly in the thione form and not as a mercapto compound; second, that there are nevertheless small but significant differences between the ultraviolet spectrum of 4-pyridthione and its 1-methyl derivative. Differences of this magnitude are normally found in ultraviolet spectra as a result of the substitution of a hydrogen by an alkyl group. The conclusion then is that 4-pyridthione exists mainly as such, but one cannot be sure if the tautomeric equilibrium is such that 1%, 0.1%, or some smaller proportion, exists in the mercapto form.

Similar considerations apply quite generally to the deductions which can be drawn from the comparison of the relevant properties of the fixed derivatives with the ultraviolet and also with the infrared or nuclear magnetic

resonance spectrum, or the dipole moment, of the tautomeric compound. All these methods are important and allow conclusions as to the predominant tautomeric form. However, a quantitative estimate of the equilibrium constant can only be made from such methods provided that K_T occurs in the range of *ca.* 0.05 to 20, i.e., provided a considerable proportion exists in both the tautomeric forms in question.

To obtain a quantitative estimate of the equilibrium constant of a tautomeric compound existing largely in one form, the basicity method is usually the most useful. This method can be illustrated by the tautomeric equilibrium of 4-pyridone (**19**) with 4-hydroxypyridine (**18**), (Scheme IV). The tautomeric equilibrium constant K_T is related to the two individual basicity constants K_1 and K_2 by the relation that $K_T = K_2/K_1$. The basicities of (**19**) and (**18**) cannot of course by determined individually as the tautomers interconvert very quickly, however, values K_1' and K_2' can be obtained from the corresponding fixed derivatives (**20**) and (**21**). A good estimate for K can thus be obtained using the equation $K_T = K_2'/K_1'$, which is usually applied in the form $pK_T = pK_2' - pK_1'$.

The most commonly used physical methods are given in Table 2. Several can be used without fixed derivatives; infrared and NMR spectroscopy are particularly important in this respect. The use of magnetic resonance spectra in the determination of the tautomeric structure of a compound has become so common that the important distinction between "fast" and "slow" equilibria must be emphasized. Under normal conditions, a tautomeric equilibrium which involves the fission of an OH, NH, or SH bond, and the formation of a new bond of one of these types, is a rapid process on the NMR time scale. The NMR spectrum that is observed for such a system will therefore be a time average weighed according to the proportions of the two tautomeric forms which are present. Such a time-averaged spectrum is clearly more difficult to interpret than the spectrum observed for the alternative situation of a "slow" tautomeric equilibrium. Equilibria which involve the formation or the fission of at least one CH bond are normally slow on the NMR scale.

Table 2. Physical Methods for the Investigation of Tautomerism

	a	*b*
Ultraviolet spectra		*
Infrared spectra	*	*
Nuclear Magnetic Resonance	*	*
Basicity Measurements		*
X-Ray crystallography	*	
Dipole Moments		*
Polarography		*
Molecular orbital Calculations	*	
Hammett equation		*
Molar refractivity	*	

[a] This column refers to the use of the method without fixed derivatives.
[b] This column refers to the use of fixed derivatives.

In these cases, the observed spectrum consists of the superposition of two individual spectra, one due to each tautomer. Although the above generalisations are usually valid, in special cases "slow" or "fast" equilibria can be found in other situations.

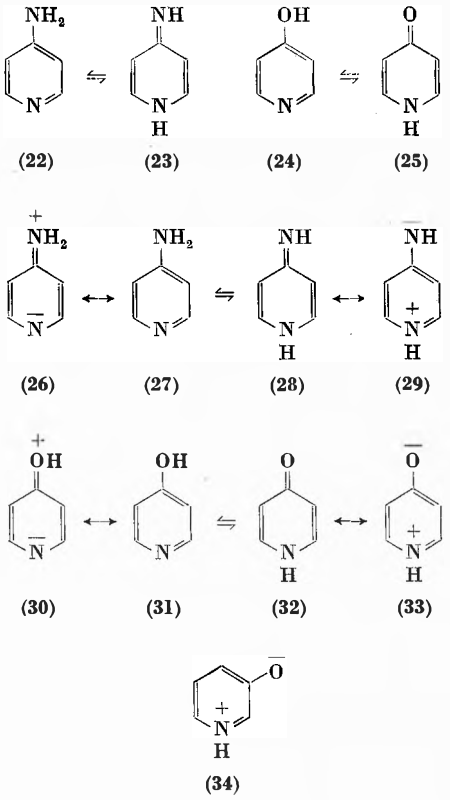
III. The Tautomerism of Pyridines

Some of the available results on the tautomerism of pyridines are given in Table 3. It is of fundamental importance that 4-hydroxypyridine exists mainly as 4-pyridone whereas 4-aminopyridine exists mainly as such, and not in the imino form (cf. structures **22** to **25**). The reason for this difference can be understood on simple valence bond considerations. The individual tautomers are mesomeric and are stabilised by contributions from charge separated forms as shown in structures **26** to **29** for the 4-aminopyridine system and in structures **30** to **33** for 4-pyridone. In the case of 4-aminopyridine, the contributions from the charge separated forms (**26**, **29**) are of moderate and about equal importance; although the imino form **28** has some aromatic character, that of the amino form **27** is considerably greater and is responsible for its predominance. However, in the tautomerism between 4-hydroxypyridine and 4-pyridone, the charge-separated form (**30**), in which positive charge resides on oxygen and negative on nitrogen, is of much less importance than the other charge-separated form (**34**), and for this reason the equilibrium (**31** ⇋ **32**) swings over in favour of 4-pyridone. Molecular orbital calculations give similar results.

Table 3. The Tautomerism of Substituted Pyridines[a]

Substituent	log K_T[b]	Reference
4-OH	−3.3	*c*
3-OH	−0.1	*d*
4-NH_2	+3.3	*e*
4-NHAc	+6	*f*
4-$NHSO_2Me$	−1.5	*g*
4-CH_3	> +6	*h*
4-CH_2COPh	+2.6	*i*
4-CH_2SO_2Ph	+7.6	*j*
4-SH	−4.6	*k*, *l*
3-SH	−2.2	*l*

[a] Values apply to aqueous solutions.
[b] log K_T = log [pyridinoid form[/[ring NH form].
[c] A. Albert and J. N. Phillips, *J. Chem. Soc. 1956*, 1294.
[d] S. F. Mason, *J. Chem. Soc. 1957*, 5010.
[e] S. J. Angyal and C. L. Angyal, *J. Chem. Soc. 1952*, 1461.
[f] R. A. Jones and A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc. 1959*, 1317.
[g] R. A. Jones and A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc. 1961*, 378.
[h] cf. Ref. [2].
[i] A. R. Katritzky, H. Z. Kusharska and J. D. Rowe, *J. Chem. Soc. 1965*, 3090.
[j] S. Golding, A. R. Katritzky and H. Z. Kucharsak, *J. Chem. Soc. 1965*, 3090.
[k] R. A. Jones and A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc. 1958*, 3610.
[l] A. Albert and G. B. Barlin, *J. Chem. Soc. 1959*, 2384.



(22) (23) (24) (25)

(26) (27) (28) (29)

(30) (31) (32) (33)

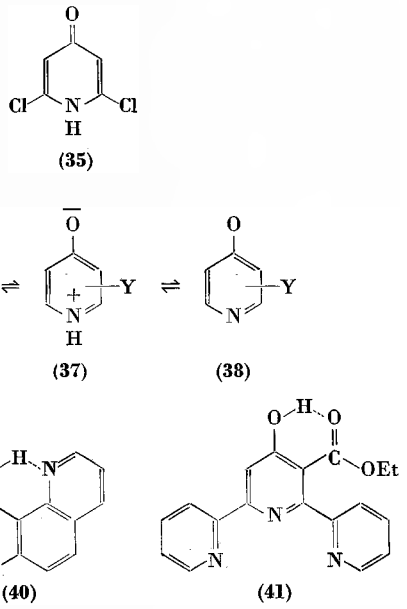
(34)

Similar generalisations apply to the corresponding 2-substituted pyridines. Further, these results are applicable to a host of polycyclic derivatives of pyridine, e.g., quinolines, isoquinolines, acridines, for all of which the generalisations can be made that compounds with amino-groups situated α or γ to the ring nitrogen exist as such but that the derivatives with a potential hydroxy group α and γ to the ring nitrogen atom tend to exist as the oxo tautomer with the labile proton prefering to reside on the nitrogen atom.

When the substituent group is β to the nitrogen atom the equilibrium swings very much more in favour of the "benzenoid" aromatic form. Thus 3-hydroxypyridine itself exists in aqueous solution in comparable amounts as the true hydroxy derivative and as the zwitterionic structure (**34**). Here it is not possible to write an uncharged canonical form for the zwitterionic structure (**34**).

A) Effects of Substituents

In a great many cases, substitution of the pyridine ring does not fundamentally alter the position of a tautomeric equilibrium and the generalisations just mentioned hold. However, there are two important exceptions to this. The first arises when there are strongly electron withdrawing (by the inductive or resonance effects) substituents *alpha* to the nitrogen atom. Such substituents tend to shift the equilibrium in favour of pyridonoid form. This effect is illustrated by the consequences of chloro substitution on the tautomerism of 4-pyridone.[12] 3,5-Dichloro-4-pyridone, in which the chlorine substituents are both β to the ring nitrogen atom, exists largely in the pyridone form. However, with 2-chloro-4-pyridone, comparable amounts of the 4-hydroxy-2-chloropyridine and 2-chloro-4-pyridone coexist in aqueous solution and 2,6-dichloro-4-pyridone **35** exists in aqueous solution very largely as 2,6-dichloro-4-hydroxy-pyridine. This behaviour may be rationalised by considering the pK_a values of the individual tautomers. Each of the tautomeric forms **36**, **38** of a substituted pyridone is in equilibrium with the same cation **37**. The effect of substitution on both the pK value of the conjugate acid **37** for the loss of the NH proton and the pK_a value for the loss of the OH proton can each be calculated by a HAMMETT type equation[13] as shown in Scheme V. By this means it is possible to estimate the tautomeric position of any substituted pyridone.[14]

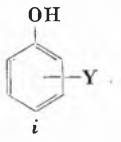


(35)

(36) (37) (38)

(39) (40) (41)

Scheme V



i

$$pK_T = pK(\mathbf{36}) - pK(\mathbf{38})$$

where pK(**36**) refers to proton loss from nitrogen and pK(**38**) refers to proton loss from oxygen in the common conjugate acid **37**.

$$pK(\mathbf{36}) = 8.65 - 5.9\,\sigma_s$$
$$pK(\mathbf{37}) = pK(\mathrm{i}) - 6.7$$
$$pK_T = 2.0 - 5.9\,\sigma_s + pK(\mathrm{i})$$

where σ_s refers to the substituent constants of ref.[13].

[12] A.R. KATRITZKY, J.D. ROWE and S.K. ROY, *J. Chem. Soc. (B) 1967*, 758; for similar work see E.W. PERSELENI, L.I. YAKONTOV, D.M. KRASNOKUTSKAYA and U.N. SHEINKER, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR 177* (1967) 592.

[13] J. CLARK and D.D. PERRIN, *Quart. Rev. 18* (1964) 295.

[14] A. GORDON, A. R. KATRITZKY and S.K. ROY, *J. Chem. Soc. (B) 1968*, 556.

Some results are shown in Table 4. The pattern of the effect of substituents on 4-pyridone tautomerism is now clear: whereas 3-substituents tend to affect the pK_a values of the OH and NH forms roughly equally, substituents at the 2-position have a much greater influence on the acidity of a hydrogen in the NH group than in OH-group.

Table 4. Effect of C-Substituents on the Tautomeric Equilibrium of 4-Pyridone with 4-Hydroxypyridine[a]

Substituents	$\log_{10} K_T$ calc.	obs.
3-NH_2	5.0	3.6
3,5-diCl	2.2	2.4
2-Cl	−0.1	−0.3
2,6-diMe	2.1	3.7
2,6-diCO_2Me	−1.4	−1.1

[a] Taken from Ref. [14].

The second important effect of substituents on tautomeric equilibria is the stabilisation of one particular tautomeric form by means of hydrogen bonding. Thus, compound **39** exists partly in the hydroxy form shown,[15] whereas compound **40** exists essentially completely in the hydroxy form,[16] because of the hydrogen bonds of varying strengths that are formed between the hydroxyl groups and the nitrogen atoms, as indicated. Hydrogen bond acceptance by an oxygen atom is less effective in general, but it can occur as, for example, in structure **41**.[17]

B) Tautomeric Substituents other than Hydroxy or Amino

In general, the tautomeric behaviour of potential mercapto compounds resembles that of their hydroxy analogues. Similarly, methyl derivatives resemble their amino analogues for the tautomeric view point. For the same ring-system, ring-position, and substituents, the K_T values are in the following order, SH < OH < NH_2 < CH_3, increasing in favour of the "pyridinoid" form. The position of methyl in this order clearly follows from the considerations of mesomerism discussed above (cf. formula **26** to **33**). It is of some interest that the effect of sulphur in favouring the pyridonoid or betaine form is greater than that of oxygen. The reason for this is connected with the fact that SH groups are more acidic than OH groups under normal conditions in aqueous solution.

The effect of substitution within the amino-group on the tautomerism of amino derivatives, and of side-chain substitution on the tautomerism of methyl groups, is of interest. For amino-group substitution, conjugation is of little importance, as illustrated by the tautomerism of acyl-amino-pyridines which is very similar to those of the amino analogues. On the other hand, the inductive effect is marked; e.g. α- and γ-methanesulphonamidopyridines exist in comparable amounts in the imino and the amino form in aqueous solution (cf. Table 5). The position is just the opposite as regards substitution at a methyl group. Here the influence of the inductive effect is small and sulphonylmethylpyridines do not differ very much in their tautomeric behaviour from the methylpyridines. By contrast, the influence of resonance effects is large, thus an appreciable proportion of an α- or γ-acetonylpyridine exists in the "pyridonoid" form and α- and γ-dicyanomethylpyridines tend to go over predominantly to the NH form. The explanation (cf. ref.[18]) for this variable behaviour depends on possibilities for conjugation between a substituent on nitrogen and (a) the lone pair on nitrogen or (b) a multiple bond formed by this nitrogen with a carbon atom but not with both (a) and (b) at the same time.

Table 5. Effect of Substitution in NH_2 *or* CH_3 on Pyridine Tautomeric Equilibria

	Substitution in NH_2-group	CH_3-group
Inductive effect	large: for $NHSO_2Me$ imino form important	small: for CH_2SO_2R little effect of K_T of CH_3
Conjugative effect	small: for NHAc little imino form	large: for CH_2COPh appreciable proportion of :CHCOR

C) Effect of Solvent on Pyridine Tautomeric Equilibria

All the preceding results have refered to aqueous solution. In solvents of lower dielectric constant the tautomeric situation can change considerably, which is particularly noticeable when the equilibrium is fairly delicately balanced in aqueous solution. This is illustrated by 2-chloro-4-pyridone for which Figure 2 shows the ultraviolet spectra in water and in aqueous ethanol solutions of varying composition. The marked changes in the spectrum are due to significant changes in the tautomeric equilibrium; in fact, in absolute ethanol the compound exists essentially completely as 2-chloro-4-hydroxypyridine. This finding can be rationalised on the basis of the results already given. As explained above, the reason for the preference of the oxoform in pyridone-hydroxypyridine equilibria is the contribution to the resonance hybrid of charge-separated canonical forms of type **33**. The stabilisation afforded by such structures will be much less in media of low dielectric constant and this can be sufficient to tilt the balance. Recently, a quantitative relationship has been established[19] be-

[15] D.N. Bailey, D.M. Hercules and T.D. Eck, *Anal. Chem. 39* (1967) 877.
[16] A.R. Katritzky and J. Lea, unpublished work.
[17] E. Muller, R. Haller and K.W. Merz, *Chem. Ber. 99* (1966) 445.
[18] A.R. Katritzky, H.Z. Kuchasku and J.D. Rowe, *J. Chem. Soc. (B) 1965*, 3094.
[19] A. Gordon and A.R. Katritzky, *Tetrahedron Letters 1968*, 2767.

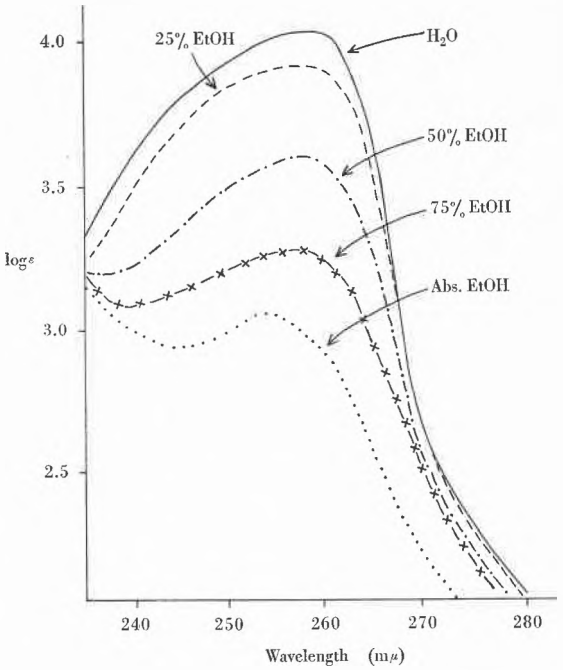


Figure 2. Ultraviolet spectra of 2-chloro-4-pyridone in aqueous ethanol and in water, taken from ref. [12]

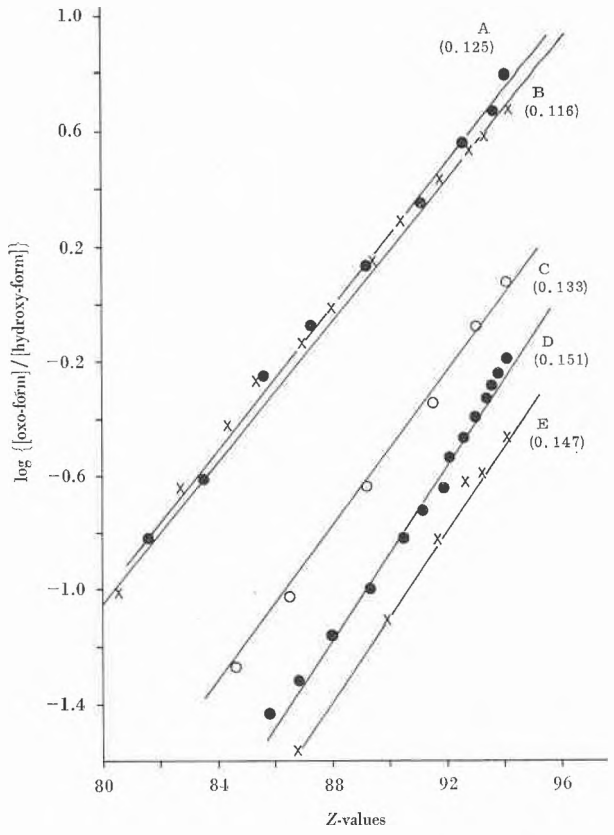
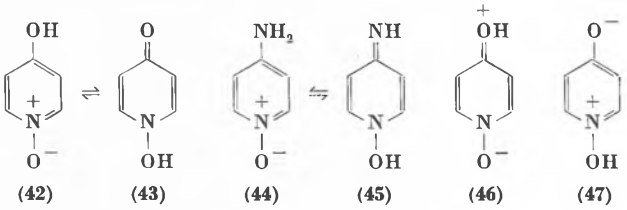


Figure 3. Plots of log [oxo-form]/[hydroxy-form] measured in ethanol water mixtures against Z-values for (A) 6-chloro-2-(solid points); (B) 2,3,5-trichloro-4-(crosses); (C) 2-chloro-4-pyridone; (D) 3-hydroxypyridine; and (E) 2,6-dimethoxycarbonyl-4-pyridone. The lines shown for each compound were fitted by the least squares method; the slopes are given, taken from ref. [19]

tween heteroaromatic tautomeric equilibrium constants and solvent polarity Z-values (see Figure 3).

D) Pyridine 1-Oxides

Pyridine 1-oxides carrying a substituent such as hydroxyl or amino are also potentially tautomeric substances. Thus 4-hydroxypyridine 1-oxide (**42**) is in equilibrium with 1-hydroxy-4-pyridone (**43**), and the corresponding equilibrium for 4-aminopyridine 1-oxide is as indicated (**44** ⇌ **45**). The K_T values for pyridine 1-oxides are displaced from those of the corresponding pyridine by factors of *ca.* 10^3 in favour of the pyridinoid form. Thus, 4-hydroxypyridine 1-oxide exists to about equivalent amounts in forms **42** and **43** whereas the equilibrium for the 4-amino analogue **44** ⇌ **45** favours **44** by the very large value of *ca.* 10^8. The explanation follows quite logically from the considerations of mesomerism already discussed. Thus, the forms **42** and **43** of 4-hydroxypyridine 1-oxide are stabilised respectively by the mesomeric contributors **46** and **47**. Canonical form **46** of 4-hydroxypyridine 1-oxide is relatively more important than canoncical form **31** of 4-hydroxypyridine because the minus charge resides on oxygen rather than on nitrogen. On the other hand canonical form **47** of 1-hydroxy-4-pyridone is relatively less important than form **33** of 4-pyridone because the nitrogen atom on which the positive charge resides has had its electronegativity decreased by the adjacent oxygen atom. Other work on tautomeric pyridine 1-oxides is in line with these findings.[20]



E) Summary and Rules for the Tautomerism of Substitued Pyridines

The above discussion may be summarised in the following way. The pyridinoid form is favoured over the form with the hydrogen attached to the ring nitrogen by the following:

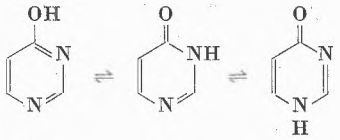
(1) Increasingly in the series SH < NH < CH_3.
(2) By the tautomeric substituent being β to the ring nitrogen rather than in the α- or γ-position.
(3) By the presence of electron-withdrawing carbon substituents near to the ring nitrogen atom.
(4) By media of low dielectric constant.
(5) By carbon substituents which can form strong hydrogen bonds to the tautomeric substituent.
(6) In N-oxides compared to the corresponding pyridines.

[20] R. A. Jones and A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc. 1960*, 2937.

IV. The Tautomerism of Azines

The pattern of tautomerism of six-membered rings containing two heterocyclic nitrogen atoms is very similar to that of the pyridines just considered; therefore, the discussion will concentrate on the three main differences that are found.

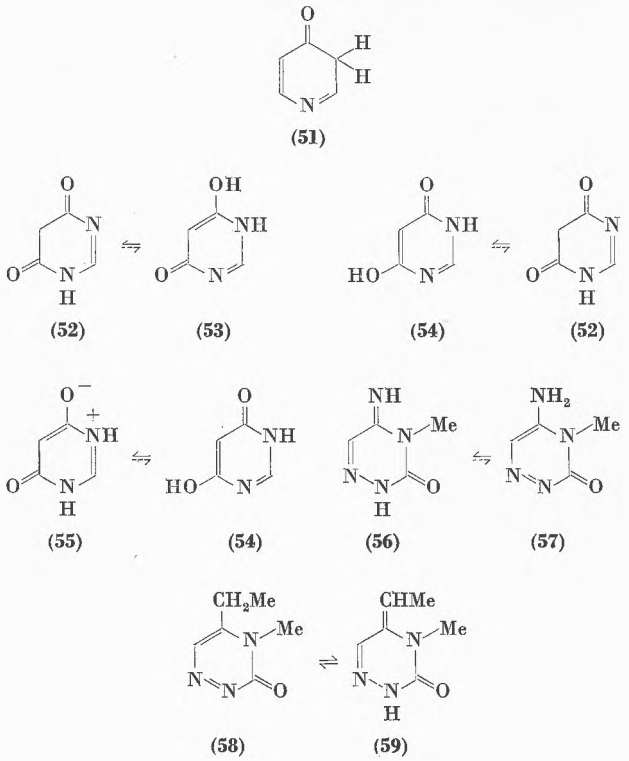
In the first place, the existence of a second cyclic nitrogen atom clearly means that additional NH forms are possible. Thus, 4-hydroxy-pyrimidine (**48**) is in equilibrium with two pyrimidinones **49** and **50**. In general, it is found that the amide forms (as **49**) are more stable than the "vinologous" amide forms (as **50**), by small factors of about 2 to 3, but that hydroxy forms are not highly populated.



(48) (49) (50)

A second difference is the importance in certain azines of non-aromatic forms. Tautomeric pyridines can exist in non-aromatic forms and we should really name 4-pyridone as 1**H**-4-pyridone to indicate that the mobile hydrogen atom is residing on the nitrogen atom and to distinguish it from, e.g., 3**H**-4-pyridone (**51**). However, in pyridine chemistry such non-aromatic tautomeric forms are seldom important (for an exception, see ref.[21]). They occur more frequently in azine tautomerism. Thus barbituric acid has now been shown[22] to exist predominantly in the form (**11**). A non-aromatic tautomer has also been postulated to exist to a significant extent in the tautomerism of malonyl-formamidine. This compound was investigated almost simultaneously by four different groups of workers. In 1964 an Australian[23] group concluded that the tautomeric equilibria could be represented by (**52** ⇋ **53**) but a Russian group[24] suggested (**54** ⇋ **52**). A Japanese group[25] in 1965 supported (**54** ⇋ **52**). However, work carried out in Norwich[26] indicates that the non-aromatic form is not of great importance in this particular case and that (**55** ⇋ **54**) depicts the predominant and the next most important tautomeric forms.

The third important peculiarity of azine tautomerism is that structures with a formal N=N double bond are destablised and tend to be avoided even if this means



(51)

(52) (53) (54) (52)

(55) (54) (56) (57)

(58) (59)

that an otherwise unexpected tautomeric structure will predominate. Thus, it was found in Prague[27] and confirmed in Norwich,[28] that 3-methyl-6-azacytosine exists predominantly in the imino form (**56**) rather than the expected amino-form **57**. An even more surprising case is found in an analogous ethyl derivative **58** which actually exists to considerable extent in the ethylidine form **59**.[29] The destabilisation of structures containing N=N double bonds is found in other area of heterocyclic chemistry, e.g. in aza analogues of norcaradiene.[30]

V. Tautomeric Furans, Thiophenes and Pyrroles

So far we have been concerned mainly with tautomerism of type A/C. We have seen that non-aromatic forms are rarely invoked in the tautomerism of pyridine derivatives and not very often in the azine series. However, the typical tautomerism of substituted furans, thiophenes and pyrroles is of type B/C (cf. Schemes I and II). 2-Substituted derivatives (**60**) are in equilibrium with forms **61** and **62** whereas the 3-substituted compounds **63** equilibrate with form **64**. From the available data (summarised in Table 6), the following generalisations can be made: (1) For potential hydroxy derivatives,

[21] A. R. Katritzky, F. D. Popp and J. D. Rowe, *J. Chem. Soc. (B) 1966*, 562.
[22] J. J. Fox and D. Shugar, *Bull. Soc. Chim. Belges 61* (1952) 44.
[23] D. J. Brown and T. Teitei, *Australian J. Chem. 17* (1964) 567.
[24] G. M. Kheifets and N. V. Khromov-Borisov, *Zhur. Obschei. Khim. 34* (1964) 3134.
[25] Y. Inoue, N. Furutachi and K. Makanishi, *J. Org. Chem. 31* (1966) 175.
[26] A. R. Katritzky, F. D. Popp and A. J. Waring, *J. Chem. Soc. (B) 1966*, 565.
[27] J. Gut, J. Jonas, and J. Pithan, *Coll. Czech. Chem. Comm. 29* (1964) 1394.
[28] N. Bacon, A. J. Boulton, R. T. C. Brownlee, A. R. Katritzky and R. D. Topsom, *J. Chem. Soc. 1965*, 5230.
[29] W. E. Taft and R. G. Shepherd, *J. Med. Chem. 10* (1967) 883.
[30] (a) R. G. Annet, R. B. Jahns and K. R. Markham, *Chem. Comm. 7* (1965) 128. (b) G. Maier, *Chem. Ber. 98* (1965) 2438. (c) A. B. Turner, H. W. Heine, J. Irving and J. B. Bush Jr., *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 1050.

the non-aromatic forms are usually preferred whereas the mercapto and amino compounds generally exist as such. (However, investigations of these amino and mercapto derivatives is often difficult because of great instability towards oxidation, dimerisation etc.). (2) Tautomerism between two forms, particularly between two non-aromatic forms, involves the breaking of carbon-hydrogen bonds and is correspondingly a slower process. Frequently individual tautomers can be isolated. (However, it should be emphasised that other substituents considerably affect the pattern of tautomerism, particularly when hydrogen bonding becomes possible.)

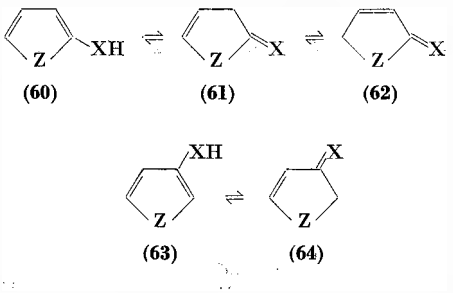


Table 6. Tautomerism of Substituted Pyrroles, Furans and Thiophenes

Ring	Substituted position	Substituent OH	NH_2	SH
Pyrrole	2	C = O[a]	NH_2[b]	–
	3	C = O[c]	NH_2[b]	–
Furan	2	C = O[d]	NH_2[e]	–
	3	C = O[f]	NH_2[e]	–
Thiophene	2	C = O[g]	NH_2[h]	SH[i]
	3	C = O[j]	NH_2[h]	SH[i]

[a] H. Plieniaaer and M. Decker, *Liebig's Ann. Chem. 598* (1956) 198.
[b] C. A. Grob and H. Utzinger, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 1256.
[c] A. Treibs and A. Ohorodnik, *Liebig's Ann. Chem. 611* (1958) 149
[d] M. P. Cava, C. L. Wilson and C. J. Williams, *J. Amer. Chem. Soc. 10* (1956) 27.
[e] R. Kuhn and G. Kruger, *Chem. Ber. 89* (1956) 1473.
[f] P. Emmott and R. Livingstone, *J. Chem. Soc. 1958*, 4629; P. Ramart-Lucas and M. van Cowenbergh, *Bull. Soc. Chim. France 1935*, 1381.
[g] S. Gronowitz and R. A. Hoffman, *Ark. Kem. 15* (1960) 499.
[h] R. A. Hoffman and S. Gronowitz, *Ark. Kem. 16* (1961) 563.
[i] S. Gronowitz and R. A. Hoffman, *Ark. Kem. 15* (1960) 499; R. A. Hoffman and S. Gronowitz, *Ark. Kem. 16* (1961) 515 and 563; S. Gronowitz, P. Moses and A. B. Hörnfeldt, *Ark. Kem. 17* (1961) 237.
[j] S. J. Holt, A. E. Kellie, D. G. O. Sullivan and P. W. Sadler, *J. Chem. Soc. 1958*, 1217.

For the hydroxyl and the amino compounds, there is thus a certain similarity between the tautomeric behaviour here and that found for the six-membered rings. Throughout organic chemistry, carbonyl groups are more frequently found than C=N imine groups. However, by contrast, for the five-membered ring compounds, the mercapto derivatives now resemble their amino analogues rather than the hydroxy compounds. The thiocarbonyl group is only stable when it is highly polarised, with a large contribution from $C-S^-$. This is easier to achieve in the six-membered rings, where the thiocarbonyl tautomer is conjugated on both sides with the rest of the molecule; in the thiocarbonyl tautomeric forms of pyrroles, thiophenes and furans the contribution from $C-S^-$ is significantly smaller because the thiocarbonyl tautomer is now non-aromatic.

VI. Tautomeric Azoles

The tautomerism of substituted azoles is more complicated than any of the classes of compound thus so far encountered and is frequently of type A/B/C (cf. Scheme II, where the example of 5-hydroxyisoxazole is shown). In addition, pyrazoles and imidazoles, even if they do not contain a potentially tautomeric substituent are capable of tautomerism of type A/A (cf. Scheme II). However, this article concentrates on the tautomerism of *substituted* heterocyclic compounds and the interesting subject of A/A tautomerism cannot be further discussed because of space limitations.

Up to the present, considerable work has been carried out on azoles with two heteroatoms and we shall therefore concentrate on summarising their behaviour to the exclusion of derivatives with three- or four-heteroatoms which are much less well explored. We must consider separately the azoles with the heteroatoms in the adjacent 1,2-positions and in the spaced 1,3-positions.

A) Azoles with Heteroatoms in the 1,2-Positions

3-Substituted isoxazoles, pyrazoles and isothiazoles can exist in two tautomeric forms (**65**, **66**; Z = O, N or S). Available results (Table 7) can be summarised as follows: not only do amino compounds exist as such as expected, but so do the hydroxy compounds under most conditions. The stability of the OH forms of these 3-hydroxy-1,2-azoles is explained by the weakened basicity of the ring nitrogen atom in the 2-position due to the adjacent heteroatom at the 1-position and the oxygen substituent at the 3-position. From the preceding discussion of the effect of chloro-substituents on pyridone tautomerism, it is not unexpected that such a concentration of electron-withdrawing groups near the basic nitrogen atom causes a compound to exist mainly in the OH form.

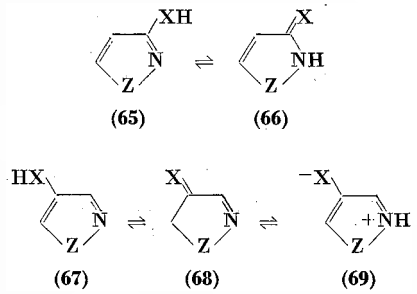


Table 7. Tautomerism of 3-Substituted Azoles with Heteroatoms-1,2

Substituent	Ring	Reference	Phase(s)	Method(s)	Conclusions
OH	1-substituted-pyrazole	[a, b]	C_6H_{12}, $CHCl_3$, H_2O, Xtal	IR, UV, NMR, *pK*	OH except in H_2O where OH/NH coexist
	isoxazole	[c]	C_6H_{12}, $CHCl_3$, H_2O, Xtal	IR, UV, NMR, *pK*	mainly OH in all media
	isothiazole	[d]	MeOH, Xtal	IR, UV	OH
NH_2	1-substituted-pyrazole	[e]	MeOH, KBr	UV, IR	NH_2
	isoxazole	[f]	$CHCl_3$, H_2O	IR, NMR	NH_2
	isothiazole	[g]	CCl_4	IR	NH_2

[a] A.R.Katritzky and F.W.Maine, *Tetrahedron 20* (1964) 319.
[b] See Ref. [32].
[c] A.J.Boulton, A.R.Katritzky, A.Majid Hamid and S.Øksne, *Tetrahedron 20* (1964) 2835.
[d] J.Goerdeler and W.Mittler, *Chem. Ber. 96* (1963) 944; J.Goerdeler and U.Keuser, *Chem. Ber. 97* (1964) 3106.
[e] H.Dorn, G.Hilgetag and A.Zubek, *Chem. Ber. 99* (1966) 183.
[f] A.J.Boulton and A.R.Katritzky, *Tetrahedron 21* (1961) 51.
[g] J.Goerdeler, *Angew. Chem. 74* (1962) 498; J.Goerdeler and W.Mittler, *Chem. Ber. 96* (1963) 944; W.R.Hatchard, *J.Org. Chem. 29* (1964) 660.

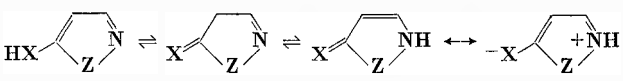
Table 8. Tautomerism of 5-Substituted Azoles with Heteroatoms-1,2

Substituent	Ring	Reference	Phase(s)	Method(s)	Conclusions
OH	1-substituted-pyrazole	[a, b]	C_6H_{12}, $CHCl_3$, EtOH, H_2O, Xtal	IR, UV, NMR, *pK*	CH in non polar; increasing NH in polar; NH favoured by 4-subst.
	isoxazole	[c]	C_6H_{12}, $CHCl_3$, EtOH, H_2O, Xtal	IR, UV, NMR, *pK*	
NH_2	1-substituted-pyrazole	[d]	CCl_4	NMR, IR	NH_2
	isoxazole	[e]	$CHCl_3$, H_2O	IR, NMR	NH_2
	isothiazole	[f]	CCl_4	IR	NH_2
SH	isoxazole	[g]	C_6H_{12}, CCl_4, MeOH, Xtal	IR, UV	SH

[a] See Ref. [31].
[b] See Ref. [32].
[c] A.R.Katritzky, S.Øksne and A.J.Boulton, *Tetrahedron 18* (1962) 770.
[d] H.Dorn and A.Zubek, *Chem. Ber. 101* (1968) 3265.
[e] A.J.Boulton and A.R.Katritzky, *Tetrahedron 12* (1961) 51.
[f] J.Goerdeler, *Angew. Chem. 74* (1962) 498; J.Goerdeler and W.Mittler, *Chem. Ber. 96* (1963) 944; W.R.Hatchard, *J.Org. Chem. 29* (1964) 660.
[g] G.Adembri and R.Nesi, *J. Heterocyclic Chem. 4* (1967) 54.

The 4-substituted analogues can exist in two uncharged tautomeric forms **67** and **68** and in addition, in the zwitterionic form **69**. This type of tautomerism has been very little investigated up until the present, and it is not yet possible to make any sound generalisations.

For 5-substituted isoxazoles, pyrazoles, and isothiazoles, three uncharged tautomeric forms are possible (**70**, **71** and **72**). Considerable work has been carried out in these series and some conclusions are recorded in Table 8. Once again the amino derivatives exist as such. In the case of the hydroxy compounds, the hydroxyl form is of little importance (except, as will be seen later, in special cases where a suitable substituent in the 4-position can form a hydrogen bond with the 5-hydroxyl group). The relative occurance of the 4H-oxo form (**71**) and 2H-oxo tautomer (**72**) depends on the substitution pattern and on the solvent. Tautomer (**72**) is considerably more polar than **71**, with a large contribution from the charge-separated canonical structure **73**. Hence, it is not unexpected that the 2H-oxo tautomer **72** is strongly favoured by polar media. A substituent at the 4-position also tends to favour form **72** over **71** because of conjugation or hyperconjugation of the 4-substituent with the 3,4-double bond. Some detailed results for isoxazolin-5-ones are given in Table 9, and 1-phenylpyrazolin-5-ones show a similar pattern.[31, 33]

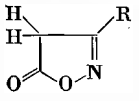
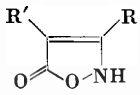
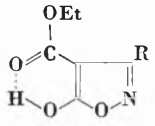


(70) (71) (72) (73)

The most complex tautomerism for azoles with heteroatoms in the 1,2-position occurs for pyrazoles which are not substituted on nitrogen. Scheme VI shows the four important tautomeric structures (**74** to **77**) for 3-methylpyrazolin-5-one and **78**, **79** as examples of other possible structures. A detailed investigation of this system[33] dis-

[31] A.R.Katritzky and F.W.Maine, *Tetrahedron 20* (1964) 299.
[32] See also: J.Elguero, R.Jacquier and G.Tarrago, *Bull. Soc. Chim. France 1967*, 3780.
[33] A.R.Katritzky, F.W.Maine and S.Golding, *Tetrahedron 21* (1965) 1693.

Table 9. Tautormerism of isoxalin-5-ones: summary of predominant forms[a]

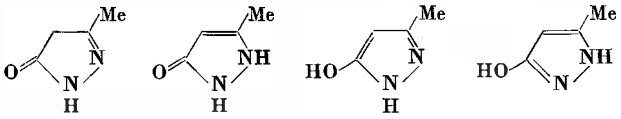
	R = Me, *t*-Bu, Ph, *p*-NO_2PH, *p*-MeOPh, CH in cyclohexane, CCl_4,$CHCl_3$ and solid state *ca.* 3 : 1 CH : NH in H_2O
	R′ = Me, Br, Br, Br, Br R = Ph, *t*-Bu, Ph, *p*-NO_2PH, *p*-MeOPh } $(CH_2)_4$ CH in cyclohexane, mainly CH in $CHCl_3$, NH in H_2O, solid state
	R = Me, Ph OH in cyclohexane OH + NH in $CHCl_3$ NH in H_2O and solid state

[a] A.R.Katritzky, S.Øksne and A.J.Boulton, *Tetrahedron 18* (1962) 770.

closed that in aqueous solution (polar medium) the importance of the tautomers is **75** > **77** ⩾ **76** or **74** whereas in cyclohexane solution, (non-polar medium) **77** > **74** ⩾ **75** or **76**. These conclusions are in good agreement with what is expected from the simpler cases, although it is somewhat surprising that the hydroxy form **77** is so much to the forefront.

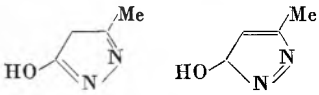
Scheme VI

Four Significant Tautomeric Structures for 3-Methyl-5-pyrazolone



74 **75** **76** **77**

Other non-important structures include:



78 **79**

B) Azoles with Heteroatoms in the 1- and 3-Positions

The tautomerism of 2-substituted 1,3-azoles (**80** ⇌ **81**) is summarised in Table 10. Whereas amino compounds occur invariably as such, all the potential hydroxy derivatives exist in the oxo form, and in this series the sulphur compounds resemble their oxygen analogues. There is a close analogy between the tautomerism for

Table 10. Tautomerism of 2-Substituted Azoles with Heteroatom-1,3

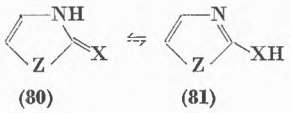
Substituent	Ring	Reference	Phase(s)	Method(s)	Conclusions
OH	1-substituted-imidazole	[a]	KBr disc	IR	NH
	oxazole	[a]	MeOH, CCl_4	UV, IR	NH
	thiazole	[b]	alcohol, CS_2	UV, IR	NH
NH_2	1-substituted-imidazole	[c]	0.1 N aq. KCl, EtOH/aq KCl	*pK*	NH_2
	oxazole	[d]	MeOH	UV	NH_2
	thiazole	[e,f]	EtOH, $CDCl_3$	UV, NMR	NH_2
SH	1-substituted-imidazole	[a,g]	liquid film, MeOH, EtOH	IR, UV	NH
	oxazole	[a]	CCl_4, MeOH	IR, UV	NH
	thiazole	[g,h]	CCl_4, EtOH	IR, UV	NH

[a] R.Gompper and H.Herlinger, *Chem. Ber. 89* (1956) 2816 and 2825.
[b] G.Klein and B.Prijs, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 2057.
[c] B.T.Storey, W.W.Sullivan and C.L.Moyer, *J. Org. Chem. 29* (1964) 3118.
[d] R.Gompper and F.Effenburger, *Chem. Ber. 92* (1959) 1928.
[e] M.Sélim, M.Sélim, O.Tétu, G.Drillien and P.Rumpf. *Bull. Soc. Chim. France 12* (1956) 3527.
[f] L.M.Werbel, *Chem. & Ind. 1966*, 1634.
[g] A.Lawson and H.V.Morley, *J. Chem. Soc. 1956*, 1103.
[h] J.Goerdeler and W.Mittler, *Chem. Ber. 96* (1963) 944; J.Goerdeler and W.Keuser, *Chem. Ber. 97* (1964) 3106.

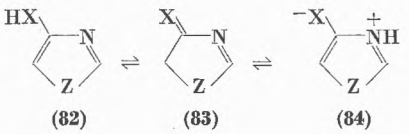
Table 11. Tautomerism of 4- and 5-Substituted Azoles with Heteroatoms-1,3

Substituent	Ring	Reference	Phase(s)	Method(s)	Conclusions
4-OH	oxazole	[a]	EtOH, Xtal, Me_2SO	UV, IR, NMR	CH
	thiazole	[b]	Me_2SO, Me_2CO	NMR, IR	OH and CH
5-OH	oxazole	[c]	Xtal	NMR	CH
5-NH_2	oxazole	[d]	$CDCl_3$, Xtal	IR, NMR	NH_2

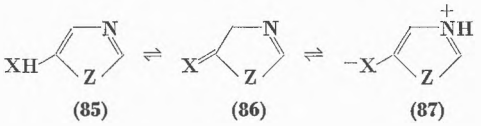
[a] H.Najer, R.Guidicelli, J.Menin and N.Voronine, *Bull. Soc. Chim. France 1967*, 207.
[b] S.Gronowitz, B.Mathiasson, R.Dahlbom, R.Holmberg and K.A.Jensen, *Acta Chem. Scand. 19* (1965) 1215.
[c] F.Weggand and W.Steglich, *Angew. Chem. 73* (1961) 433.
[d] G.Kille and J.-P.Fleury, *Bull. Soc. Chim. France 1967*, 4619.



(80) (81)



(82) (83) (84)



(85) (86) (87)

all these derivatives with the corresponding 2-substituted pyridines.

4-Substituted 1,3-azoles exist in two non-charged tautomeric forms **82** and **83** together with the zwitterionic form **84**. 5-Substituted 1,3-azoles also exist in forms **85** and **86** together with the zwitterionic forms **87**. Some of the limited results are summarised in Table 11: for the potential hydroxy forms, the non-aromatic tautomers of type **83** and **86** clearly can be of importance, but a detailed discussion must await further work.

VII. Summary and Conclusions

In this short article it has not been possible to give more than a brief indication of some of the most important tautomeric situations in heterocyclic chemistry. We have not considered at all heterocyclic rings other than five- and six-membered with one or two heteroatoms; further, several of the classes of tautomerism shown in Scheme I have either not been mentioned at all or very briefly. There is much additional work to be done and there are several facets of heterocyclic tautomerism that we still do not begin to understand. However, having said all this, it should be emphasised that a great deal *is* understood and with the results already in the literature, we now either know, or can make an intelligent guess at, the predominant tautomeric form for perhaps 99% of the compounds that are likely to be encountered as natural products or in the course of organic synthetic or degradative studies. The relative stabilities of these tautomeric forms are governed by logical rules which are fairly easy to understand. A little effort in this direction will be amply repaid by the increased understanding of the mechanism of heterocyclic reactions which will follow.

It is important that all heterocyclic chemists should depict the structures of potentially tautomeric compounds in their predominant form. This is of enormous help in rationalising their physico-chemical properties and their chemical reactions. Such help is desirable enough for heterocyclic chemists themselves, but even more important for the other scientists who have to deal with heterocycles, particularly the biologists who will become confused and misled unless we do write down what we mean.

I would like to express my thanks to the many chemists who have collaborated in the research on tautomerism carried out by my own group successively in Oxford, Cambridge and Norwich over the period 1954 to 1969, some of whose names are mentioned in the references.

Kurze Mitteilungen

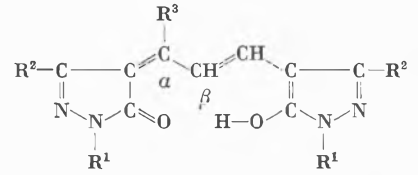
Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

*Neues Verfahren zur Darstellung α-substituierter Pyrazolon-(5)-trimethin-oxonole**

Summary

A simple synthesis of chain-substituted pyrazolone-trimethin-oxonols is described. A probable reaction mechanism is discussed.

Trimethinoxonole des Pyrazolons, die in α-Stellung der Trimethinkette substituiert sind, lassen sich schwierig darstellen. Die Synthese nach einem im Jahre 1938 patentierten Verfahren[1] führt erfahrungsgemäß nur zu unbefriedigenden Ergebnissen. Erst in den letzten Jahren wurden Zwischenprodukte synthetisiert, die es gestatten, einzelne Farbstoffe vom Typ I darzustellen[2].

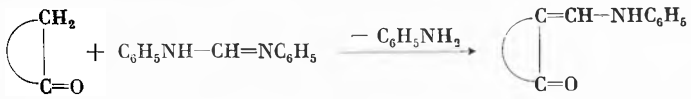
I 

* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 7. März 1970.

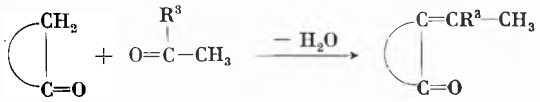
[1] B. Gaspar, Brit. Pat. 515 998; *Chem. Zbl. 1940*, II 2571.

[2] a) E.-A. Jauer, Dissertation, Technische Universität, Dresden 1966. b) B. Hirsch und E.-A. Jauer, DWP (DDR) *54* 366 (8. Januar 1965/5. März 1967). c) B. Hirsch und E. Förster, *Chimia 20* (1966) 126.

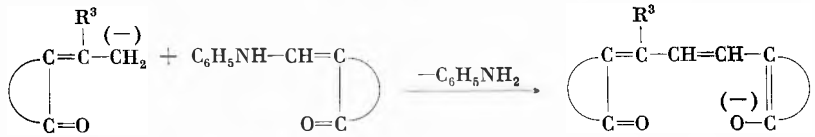
(1)



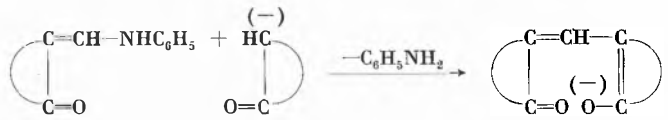
(2)



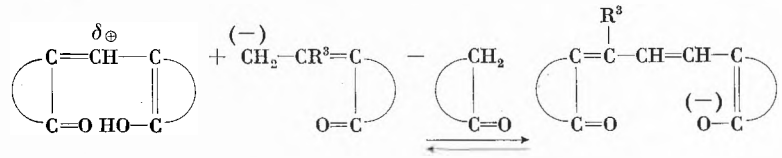
(3)



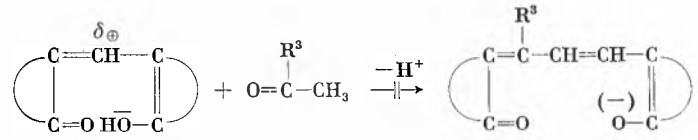
(4)



(5a)



(5b)



Im Rahmen unserer Arbeiten über die Synthesemöglichkeiten von Trimethin-oxonolen fanden wir ein einstufiges Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen entsprechend Formel I.

Zwei Mole eines Pyrazolons, ein Mol eines Methylketons und ein Mol Diphenylformamidin werden in basischem Medium, beispielsweise in Gegenwart eines Moles Triäthylamin oder eines halben Moles Kaliumcarbonat, miteinander umgesetzt. Zweckmäßigerweise verwendet man ein polares Lösungsmittel, durch dessen Siedepunkt gleichzeitig die Reaktionstemperatur, die zwischen 60 und 100 °C liegen sollte, bestimmt wird.

Wir nehmen an, daß die Reaktion über die folgenden Teilschritte verläuft.

Experimentell lassen sich alle Einzelschritte belegen. Obwohl der Weg über (3) möglich ist, sprechen sowohl die starke Bildungstendenz des Monomethinoxonols nach (4) als auch die lange Reaktionsdauer (4 bis 5 Stunden) für eine Synthese entsprechend (5a). Nukleophile Substitutionen an Monomethinoxonolen sind schon mehrfach beschrieben worden[3]. Insbesondere der Reaktionsschritt (5a) kann als eine der Umkehrung der bei den Polymethinfarbstoffen aufgefundenen Aminolyse[2,4] analoge Reaktion angesehen werden. Als experimentellen Beweis dafür, daß die Reaktion höchstwahrscheinlich über (5a) und nicht über (5b) verläuft, ist die Tatsache anzusehen, daß mit reinem Monomethinoxonol und Methylketon in Gegenwart einer Base kein Trimethinoxonol erhalten wird. Das Trimethinoxonol bildet sich erst nach Zugabe einer geringen Menge (z.B. 1/10 Mol) des entsprechenden Pyrazolons.

R^1	R^2	R^3	Schmp.①	Abs. max.② (nm)	Ausbeute	% Farbstoff③ im Rohprodukt
Phenyl	Methyl	Methyl	159–161°	539	100%	91%
Phenyl	Methyl	Phenyl	222°Zers.	544	57%	65%
4-Sulfophenyl	Methyl	Methyl	Zers.	535		
H	Methyl	Methyl	300°	541		
Phenyl	Phenyl	Methyl		558		
Phenyl	Methyl	1-Naphthyl	220–225° Zers.	549	41%	46%

① Die Schmelzpunkte sind korrigiert.
② Die Spektren wurden mit dem Spektralphotometer CF4 der Firma Optica-Milano aufgenommen. Als Lösungsmittel diente Methanol, das 1/100 Mol Triäthylamin pro Liter enthielt.
③ Der Farbstoffgehalt im Rohprodukt wurde kolorimetrisch bestimmt. Bei Farbstoffen, die nicht analysenrein erhalten wurden, erfolgte keine Angabe der Ausbeute bzw. Reinheit des Rohproduktes.

[3] J.D. Kendall und J.R. Majer, Brit. Pat. 551 718 (9. September 1951). S. Hünig, *Liebigs Ann. 574* (1951) 112. J.J. Jennen, Vortrag an der GDCh-Hauptversammlung am 22. September 1967 in Berlin.

[4] H.E. Nikolajewski *et al.*, *Angew. Chem. 78* (1966) 1063.

An der Methinkette unsubstituierte Trimethinoxonole erhält man, wenn statt eines Methylketons funktionelle Derivate des Acetaldehyds, wie z. B. Acetal, Vinyläther oder Paraldehyd, eingesetzt werden. Da diese Farbstoffe nur in geringen Ausbeuten und ungenügender Reinheit anfallen, erscheint die Synthese nach bereits bekannten Verfahren sinnvoller[5].

[5] F. M. Hamer, *Cyanine Dyes and Related Compounds*, S. 464ff., J. Wiley & Sons, New York 1964.

Bodo Hirsch und Eckhart Förster

Sektion Chemie, Bereich Organische Chemie der Technischen Universität Dresden, Mommsenstraße 13, 8027 Dresden (DDR)

Versammlungsberichte

Basler Chemische Gesellschaft

18. Dezember 1969

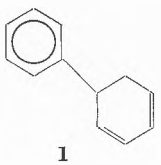
Dr. A. M. Braun[1] (Department of Chemistry, Yale University, New Haven, Conn. 06520, USA), *Energietransfers in der Photochemie organischer Verbindungen*

Untersuchungen über Energietransfers in der organischen Photochemie umfassen Experimente zur Aufklärung

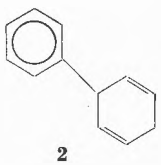
1. der elektronischen Konfiguration des Energiedonators (Sensibilisator) im Zeitpunkt des Energietransfers,
2. der Art des Transfers,
3. der Reaktion oder Konversion des Akzeptors.

Die theoretischen Grundlagen und meßtechnischen Voraussetzungen, die zur Lösung der in Punkt 1 gestellten Probleme notwendig sind, wurden an ausgewählten Beispielen erläutert. Eine kurze Zusammenfassung der bis heute beschriebenen Arten des Energietransfers (Punkt 2) diente als Einführung zu einer eingehenden Besprechung der Untersuchungen auf dem Gebiet des sogenannten *endothermen Energietransfers* in Lösung.

Anhand publizierter Experimente[2] sowie neuster Resultate über die Norrish-II-Reaktion mit Butyrophenon[3] und die Fluoreszenzlöschung bei den Phenylcyclohexadien-Isomeren **1** und **2** wurde die Existenz eines solchen Energietransfers belegt.



1



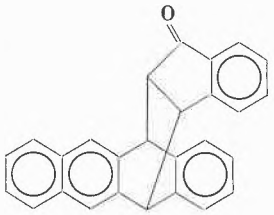
2

Als Arbeitshypothesen für eine mechanistische Erklärung dieser endothermen Energietransfers gelten:

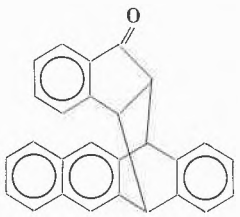
a) Vibrations-Quenching und
b) Exiplex-Bildung[4].

Aufgrund der unterschiedlichen Phosphoreszenzspektren der Isomeren **3** und **4**[5] kann eine Feldwechselwirkung, und damit eine Exiplex-Bildung, als gesichert gelten, ohne jedoch die Möglichkeit eines Vibrations-Quenchings auszuschließen.

[1] Neue Adresse: Grundlagenforschung, J. R. Geigy AG, 4000 Basel 21.
[2] A. M. Braun, W. B. Hammond und H. G. Cassidy, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 6196.
[3] W. B. Hammond *et al.*, Publikation in Vorbereitung.
[4] L. M. Stephenson, D. G. Whitten und G. S. Hammond, *The Chemistry of Ionization and Exitation*, 1967, S. 35.
[5] W. Amrein, D. Karanatsios und K. Schaffner, *Chimia 24* (1970) 28.



3



4

Die Reaktion des Akzeptors (Punkt 3) kann, aufgrund der mechanistischen Betrachtungen, nicht mehr als sensibilisierte Reaktion bezeichnet werden, ein Begriff, der einschränkend nur jene Systeme umfassen kann, in denen Akzeptoren mittels Energietransfer in angeregte Zustände gehoben werden, aus denen Konversion oder chemische Umwandlung erfolgen. Da bei den beschriebenen Systemen die angeregten Zustände der Akzeptoren nicht erreicht werden können und eine Reaktion über die zur Zeit erst qualitativ erfaßbaren Exiplex-Zustände erfolgen kann, drängt sich in Analogie zu ähnlichen Reaktionen der organischen Chemie der Begriff der *photochemischen Katalyse* auf.

Autoreferat

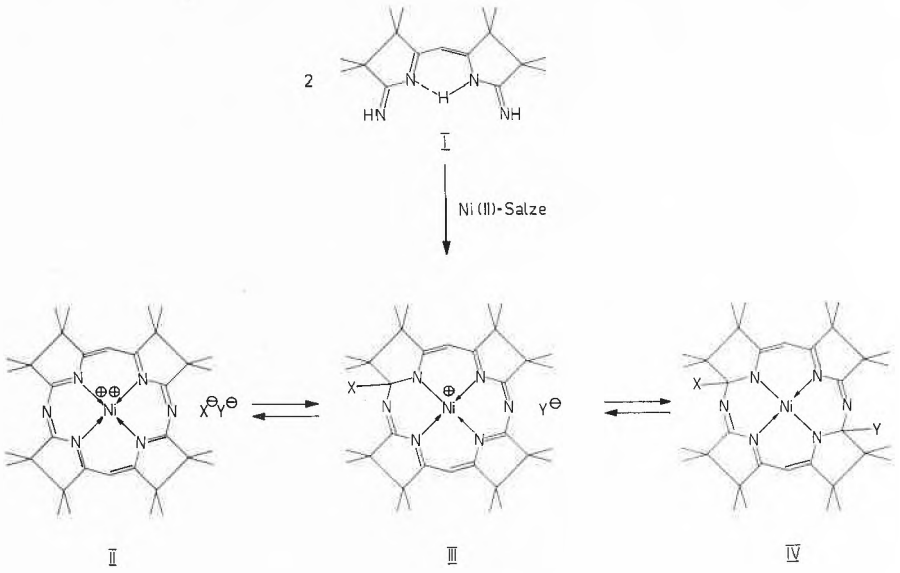
12. Februar 1970

R. Scheffold (Institut de chimie organique de l'Université de Fribourg), *Synthese und Reaktionen neuartiger porphinoider Metallkomplexe*

Im Verlauf von Untersuchungen über die relative Reaktivität ambidenter Anionen wurde gefunden, daß durch Deprotonierung mit einem Grignard-Reagens entstehende Anionen des 2-Imino-3,3,4,4,5-pentamethyl-pyrrolin-(5) an Tetramethylbernsteinsäuredinitril addieren. Als Reaktionsprodukt wird nach dem Aufarbeiten das bizyklische Amidinderivat I gefaßt. Die Umsetzung dieses Chelatbildners I mit Nickelsalzen in Lösung führt über isolierbare, paramagnetische, grüne Verbindungen in praktisch quantitativer Ausbeute zu diamagnetischen Nickelkomplexen vom Strukturtypus des Hexahydroporphins. Es kann experimentell gezeigt werden, daß der Substitutionsgrad II, III, IV von der Art der Anionen X^- und Y^- abhängig ist.

Salze des Komplex-dikations II wurden als Di-tetrafluoroborat ($X = Y = BF_4^-$) in Form diamagnetischer, violetter Kristalle gefaßt und charakterisiert. Das Komplexkation stellt den Ni-II-Komplex eines planoiden Hexaaza-[16]-annulens dar und ist als solcher stark elektrophil.

Beim Umsatz mit Methanol z. B. bildet sich momentan ein Monomethoxy-komplex-kation III ($X = CH_3O^-$, $Y = BF_4^-$). Salze derartig monosubstituierter Kationen sind diamagnetisch,



von oranger Farbe und wurden für mehrere Anionenpaare X^-, Y^- als kristalline Verbindungen gefaßt und charaktierisiert.

Sind beide Anionen X^- und Y^- stark nukleophil (z.B. $X = Y = CH_3O^-$), so liegt der Metallkomplex als disubstituierte ungeladene Verbindung IV vor. Disubstituierte Verbindungen vom Typus IV wurden im Falle mehrerer Anionenpaare als kristalline, diamagnetische, rote Festkörper isoliert und charakterisiert. *Autoreferat*

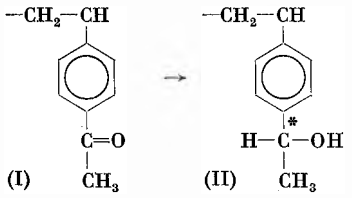
26. Februar 1970

ROLF C. SCHULZ (Institut für Makromolekulare Chemie der TH Darmstadt, BRD), *Neue Reaktionen mit Polymeren*

Zur Einführung werden einige Besonderheiten geschildert, die bei Reaktionen mit polymeren Reaktionspartnern als Folge ihres makromolekularen Aufbaues zu berücksichtigen sind (z.B. mögliche Ursachen für unvollständigen Umsatz, chemische Uneinheitlichkeit der polymeren Reaktionsprodukte, Konzentrationseffekte, Nachbargruppeneffekte). – Über folgende Reaktionen wurde ausführlich berichtet.

1. Asymmetrische Reduktion eines polymeren Ketons

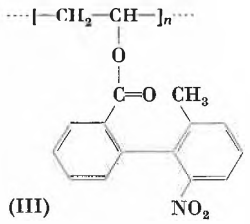
Poly-*p*-vinylacetophenon (I) ließ sich durch Reduktion mit einem aus Lithiumaluminiumhydrid und Chinin hergestellten Reduktionsmittel in rechtsdrehendes Poly-(4-*α*-hydroxyäthylstyrol) (II) überführen. Die Reduktion verlief nahezu quantitativ. Die optische Ausbeute ergab sich durch Vergleich mit (+)-1-Phenyläthanol sowie entsprechender Derivate zu 9 bis 10%[1].



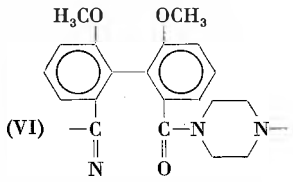
[1] R.C.SCHULZ und H.MAYERHÖFER, *Angew. Chem. 80* (1968) 236; *Internat. Edit. 7* (1968) 216.

2. Racemisierung optisch aktiver Polymerer mit atropisomeren Diphenylgruppen

Durch Umsetzung von Polyvinylalkohol mit (+)-2-Methyl-6-nitrobiphenyl-2′-carbonsäurechlorid wurde ein Polymeres (III) erhalten, dessen optische Aktivität auf der Anwesenheit von atropisomeren Seitengruppen beruht[2].



Ferner wurde durch Grenzflächenpolykondensation aus (−)-2,2′-Dimethoxy-6,6′-diphensäuredichlorid und Piperazin ein Polymeres dargestellt (IV), das die drehungsbehinderte Bindung in der Hauptkette trägt[3].

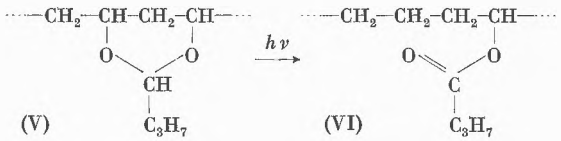


Beide Polymere racemisieren bei höherer Temperatur nach einer Reaktion 1. Ordnung. Sehr bemerkenswert ist, daß infolge der Polymerstruktur die Halbwertszeiten etwa doppelt so lang sind wie bei den entsprechenden niedermolekularen Modellverbindungen.

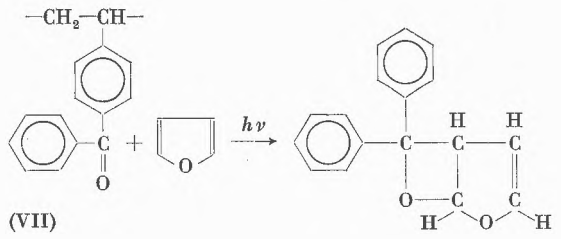
3. Photoisomerisierungen und Photoadditionen an Polymeren

Eine von ELAD beschriebene Umlagerung ließ sich auf ein Acetal aus Polyvinylalkohol und Butyraldehyd übertragen[4] (V → VI). Ebenso konnte an Polyvinylbenzophenon (VII) Furan oder Benzofuran durch Belichtung addiert werden[4].

[2] R.C.SCHULZ und R.H.JUNG, *Makromol. Chem. 96* (1966) 295.
[3] R.H.JUNG, unveröffentlichte Versuche.



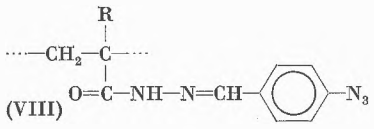
(V) (VI)



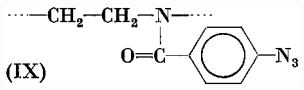
(VII)

4. Photolysen bei Polymeren mit Azidgruppen

Es werden zwei Wege zur Herstellung von Polymeren mit Azidgruppen beschrieben (VIII, IX). Diese Polymeren sind in organischen Lösungsmitteln löslich und spalten bei Belichtung Stickstoff ab; die Kinetik der Photolyse unterscheidet sich nicht wesentlich von derjenigen bei Modellverbindungen. Die Zersetzung findet auch in Folien statt, die aus diesen Lösungen gegossen werden. Auf die Möglichkeit, die Stickstoffabspaltung in den Folien zur Bilderzeugung zu verwenden, wird hingewiesen.



(VIII)



(IX)

Es gelang auch, Polymere herzustellen mit seitenständigen Chinondiazidgruppen[4]; sie bilden bei der Belichtung in Lösung oder im Film Farbstoffe.

[4] R.C.Schulz, L.Rohe und H.J.Adler, *European Polymer J. Suppl. 1969*, 309.

Autoreferat

Chemische Gesellschaft Zürich

28. Januar 1970

Prof. Dr. E. Hecker (Deutsches Krebsforschungszentrum, Institut für Biochemie, Heidelberg), *Die cocarcinogenen Wirkstoffe des Crotonöls – biologisch hochaktive Derivate eines neuen Diterpens*

Crotonöl ist ein Vielkomponentengemisch von Lipiden. Es wird entweder durch Extraktion oder durch Auspressen von Samen von *Croton tiglium* L. (Familie: Euphorbiaceae) erhalten. Das Öl wirkt toxisch auf Bakterien und Insekten sowie auf Amphibien, Fische und andere Wirbeltiere einschließlich Säugetiere. Auf der Haut wirkt es stark entzündlich und blasenziehend, innerlich genommen stark abführend. In geeigneter Verdünnung wurde es zuweilen zur unspezifischen Reiztherapie verwendet. Seine bekannten entzündlichen Eigenschaften haben 1941 zur Entdeckung eines Verstärkereffekts des Crotonöls bei der durch carcinogene aromatische Kohlenwasserstoffe induzierten Tumorgenese der Mäusehaut geführt. Sie wurde als cocarcinogene Wirkung bezeichnet[1] und hat zur Aufstellung der «Zweistufenhypothese» der Carcinogenese der Mäusehaut geführt, die einer der bedeutsamsten Ansätze zur Analyse des Mechanismus der chemischen Carcinogenese sein könnte. Sie blieb allerdings umstritten, da es nicht möglich war, die cocarcinogene Wirkungsqualität des Crotonöls zweifelsfrei von seiner geringen tumorigenen Wirkung zu trennen, und da die reinen Wirkstoffe trotz zahlreicher Bemühungen lange Zeit nicht isoliert und charaktierisiert werden konnten.

In den letzten Jahren konnten die toxisch, entzündlich und cocarcinogen wirksamen Prinzipien des Crotonöls aus den *hydrophilen* Anteilen des Öls – hauptsächlich unter Anwendung multiplikativer Verteilungsverfahren – erstmals isoliert, rein dargestellt in ihrer chemischen Struktur aufgeklärt werden[2,3]. Es handelt sich um elf bis dahin unbekannte Fettsäureester, die sich in zwei Wirkstoffgruppen A und B mit den Wirkstoffen A_1 bis A_4 sowie B_1 bis B_7 auftrennen lassen: sie alle wurden als 12,13-diester des polyfunktionellen Diterpens Phorbol $C_{20}H_{28}O_6$ erkannt, das durch schonende Umesterung aus Crotonöl direkt zugänglich ist und selbst keine biologische Wirkung zeigt. Die Struktur, Konfiguration und Konformation des Phorbols wurde unter Anwendung der modernen Methoden der Naturstoffchemie aufgeklärt[2,3] und durch Röntgenstrukturanalyse[4] bestätigt (Abb. 1). Die aus den hydrophilen Anteilen des Öls isolierten Phorbol-12,13-diester enthalten je einen lang- und einen kurzkettigen Fettsäurerest (Abb. 1) und machen etwa 50% des Phorbolgehalts des gesamten Öls aus. Sie wurden auch teilweise durch Partialsynthese aus Phorbol dargestellt[2,3].

Die Epimerisierung von Phorbol zu 4α-Phorbol sowie dessen Lumireaktion zu Lumiphorbol-12,13,20-triacetat durch intramolekulare Cyclo-addition von $\Delta^{1,2}$ und $\Delta^{6,7}$ wurde erläutert. Ferner wurden einige Umlagerungen des Phorbols, ausgehend von dessen α-Hydroxy-cyclo-propyl-carbinol-Gruppierung, beschrieben (vgl. auch[3]).

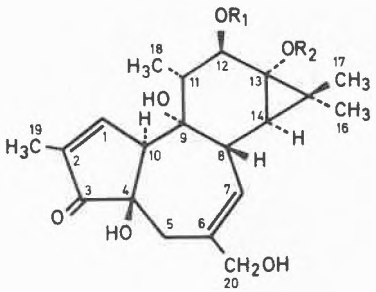


Abb. 1. Struktur des Phorbols und der cocarcinogenen Wirkstoffe aus Crotonöl. Phorbol: R_1—R_2 = H. Wirkstoffgruppen A und A′: R_1 = langkettiger, R_2 kurzkettiger Fettsäurerest. Wirkstoffgruppen B und B′: R_2 = kurzkettiger, R_1 langkettiger Fettsäurerest

Die biologisch praktisch inaktiven *hydrophoben Anteile* des Crotonöls enthalten weitere etwa 50% des gesamten Phorbolgehalts in Form von 12,13,20-Triestern (Abb. 1). Nach Aktivierung durch selektive Abspaltung der Säurereste aus der Estergruppe an C-20 lassen sich zwei Wirkstoffgruppen A′ und B′ isolieren. Ihre weitere Auftrennung durch multiplikative Verteilung ergab wiederum die Wirkstoffe A_1 bis A_4 sowie B_1 bis B_7, die auch in den hydrophilen Anteilen des Crotonöls

[1] I.Berenblum, *Cancer Res. 1* (1941) 44, 807; *Brit. Med. Bull. 4* (1947) 343.

[2] E.Hecker, *Naturwiss. 54* (1967) 282; *Cancer Res. 28* (1968) 2338.

[3] E.Hecker *et al.*, *Tetrahedron Letters* (London) *1967*, 3165. M. Gschwendt und E.Hecker, *Z. Naturforsch. 23b* (1968) 1584.

[4] W.Hoppe *et al.*, E.Hecker *et al.*, *Angew. Chem.* (International Edition in English) *6* (1967) 809. Petterson *et al.*, *Chem. Comm. 1967*, 716.

enthalten sind, sowie drei weitere neue Wirkstoffe, die als 12-O-Butyrol-phorbol-13-tigliat (A_5'), 12-O-Tiglyl-phorbol-13-dodecanoat (B_8') und 12-O-Butyryl-phorbol-13-dodecanoat (B_9') erkannt wurden.

Die 14 isolierten Phorbol-12,13-diester machen zusammen etwa 5,4% des Crotonöls aus. Daneben wurden im Crotonöl etwa 0,5% Ester des 4-Desoxy-phorbols nachgewiesen, die jedoch biologisch inaktiv sind[5].

Alle isolierten Phorbol-12,13-diester wurden aufgrund quantitativer Untersuchungen der Dosis/Wirkungs-Beziehungen im Berenblum-Experiment als tumorpromovierend, d.h. bedingt krebsauslösend, erkannt. Sie zeigen an der Rückenhaut der Maus volle tumorpromovierende Wirkung mit Einzeldosen, die in der Größenordnung von Hormondosen liegen (Wirkstoff A_1 1,23 μg) und stellen damit die wirksamsten Cocarcinogene dar, die man bisher kennt. Damit ist sichergestellt, daß die Tumorgenese der Mäusehaut durch Zusammenwirken von subcarcinogenen Dosen aromatischer Kohlenwasserstoffe mit geeigneten Dosen von Phorbol-12,13-diester eines der ganz wenigen Modelle darstellt, die für eine Untersuchung des biochemischen Mechanismus der chemischen Tumorgenese auf molekularer Ebene geeignet sind. Außerdem kann mit den neuen, reinen und molekular einheitlichen Phorbol-12,13-diestern nunmehr das klassische Problem der Beziehungen zwischen entzündlicher und cocarcinogener Wirkung erneut untersucht werden. Ferner ergeben sich neue und interessante Probleme bezüglich der Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur und biologischer Wirkung von Phorbolderivaten. Sie können daher sowohl zu einem tieferen Verständnis des Mechanismus der Tumorgenese und Carcinogenese in Tierexperimenten auf biologischer und molekularer Ebene beitragen und werden auch Bedeutung erlangen für unser Wissen um mögliche Gefahren in der Umwelt des Menschen.

[5] R. Schmidt und E. Hecker, *Fette, Seifen, Anstrichmittel – Ernährungsind. 70* (1968) 851.

Autoreferat

Naturforschende Gesellschaft in Bern und Berner Chemische Gesellschaft

9. Februar 1970

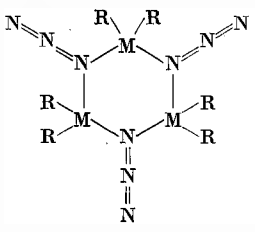
Prof. Dr. K. Dehnicke (Institut für Anorganische Chemie der Universität Marburg, BRD), *Präparative und spektroskopische Probleme bei Organometall-Pseudohalogeniden*

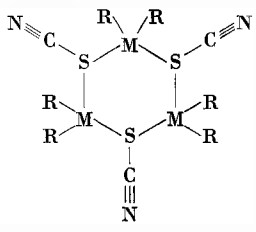
Organometall-Pseudohalogenide assoziieren häufig in charakteristischer Weise mit Hilfe der Pseudohalogengruppe X unter Benutzung freier Metallorbitale mit besetzten nichtbindenden oder antibindenden Zuständen von X (X = N_3, SCN, NCN), was zur Stabilisierung von X beiträgt. Bei den nach (1) und (2) zugänglichen Dialkylmetall-Pseudohalogeniden des Aluminiums und Galliums

$$MR_3 + ClN_3 \rightarrow R_2MN_3 + RCl \quad (1)$$

$$MR_3 + (SCN)_2 \rightarrow R_2MSCN + RSCN \quad (2)$$

handelt es sich nach den Schwingungsspektren (IR und Raman) um planare Sechsringe (Symmetrie D_{3h}):

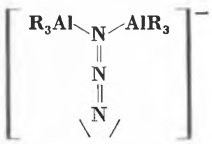




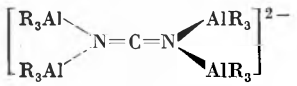
In anderen Fällen führt die Assoziation nur zu Dimeren, z.B. $[R_2InN_3]_2$ und das mit Hilfe der S-Atome zu einem ebenen Vierring (Symmetrie D_{2h}) dimerisierende Phenyl-Quecksilberthiocyanat. Dagegen weist CH_3HgSCN keine Assoziationstendenz auf, was auf den induktiven Einfluß der Reste R hindeutet.

Aluminium- und Galliumtrialkyle vermögen auch mit Pseudohalogenidionen (als Tetraalkylammoniumsalze) in definierter Weise zu reagieren, wobei sich mit dem Azidion 1:2-Komplexe $[R_3AlN_3AlR_3]^-$, mit dem Cyanamidion hingegen 1:4-Komplexe $[(R_3Al)_2NCN(AlR_3)_2]^{2-}$ bilden.

Nach den Ergebnissen der Schwingungsspektren besitzt der Azidokomplex *cis*-Struktur (Symmetrie C_{2v}):



Demgegenüber kommt dem Cyanamidkomplex eine Allenstruktur zu (Symmetrie C_2):



Auch mit anderen Pseudohalogenidionen, wie CN^-, OCN^-, SCN^-, $SeCN^-$ u.a., bilden sich mit Aluminium- und Galliumalkylen definierte Addukte, über deren Eigenschaften und Strukturen demnächst in dieser Zeitschrift berichtet wird.

Autoreferat

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Winterversammlung vom 28. Februar 1970 in Fribourg

Wissenschaftlicher Teil

Symposium über metallorganische Komplexe

F. L'Eplattenier[1] (Institut de Chimie, Université de Neuchâtel), *Quelques nouveaux composés organométalliques du tétracarbonyle d'osmium*

Grâce aux progrès récents de la catalyse homogène il a été possible d'identifier comme intermédiaires catalytiques labiles, des composés de coordination contenant des liaisons métal-hydrogène ou métal-carbone. Pour l'étude du mécanisme de ces réactions catalytiques, il serait donc particulièrement intéressant de synthétiser des composés organométalliques analogues à ces intermédiaires, mais thermiquement plus stables. C'est dans ce but que nous nous sommes intéressés aux hydrures et aux dérivés alkylés du tétracarbonyle d'osmium.

Un dihydrure tétracarbonylé d'osmium $OsH_2(CO)_4$ a ainsi été obtenu par l'addition oxydative d'une molécule d'hydrogène sur le pentacarbonyle d'osmium[2].

$$Os(CO)_5 + H_2 \rightarrow cis\text{-}OsH_2(CO)_4 + CO$$

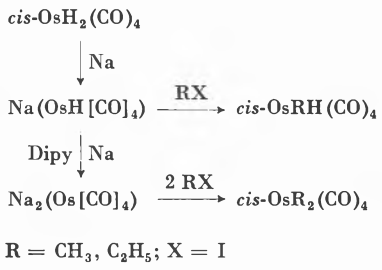
Pour déterminer s'il était raisonnable d'envisager une addition oxydative sur le pentacarbonyle d'osmium d'hydrocarbures saturés, par rupture soit d'une liaison carbone–hydrogène, soit d'une liaison carbone–carbone, nous avons envisagé la synthè-

[1] Adresse actuelle: J.R. Geigy S.A., Bâle.

[2] F. L'Eplattenier et F. Calderazzo, *Inorg. Chem. 6* (1967) 2092.

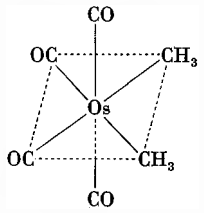
se de dérivés du type $OsRH(CO)_4$ et $OsR_2(CO)_4$ (R = CH_3, C_2H_5).

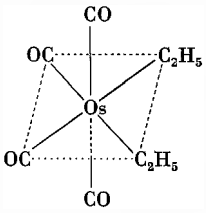
En réduisant le dihydrure $OsH_2(CO)_4$ avec du sodium granulé, le sel de sodium $Na(OsH[CO]_4)$ a été obtenu et par réaction avec des halogènures d'alkyles, les hydrures alkylés *cis*-$OsRH(CO)_4$ peuvent être isolés[3].



R = CH_3, C_2H_5; X = I

En présence d'une quantité catalytique de dipyridyle la réduction de $OsH_2(CO)_4$ conduit au dianion $(Os[CO]_4)^{2-}$. Ce composé se comporte comme un nucléophile très actif et réagit avec des halogènures d'alkyles pour donner des dérivés du type *cis*-$OsR_2(CO)_4$. Ces complexes dialkylés de l'osmium sont thermiquement stables et chimiquement les liaisons osmium–carbone sont très robustes. Avec CCl_4, I_2 ou I^- aucune réaction n'a été observée; avec la triphénylphosphine il y a substitution de CO sans formation de dérivés acylés.



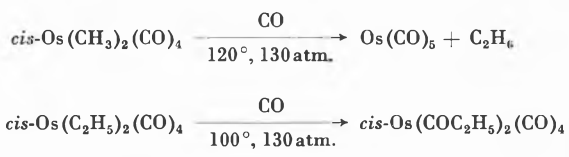


$\nu_{CO_{cm^{-1}}}$: 2130 (f), 2044 (FF), 2007 (F) 2123 (f), 2037 (FF), 2007 (F)

Os—CH_3: τ = 9,89 (singulet) Os—C(—CH_3)—: τ = 8,27 (multiplet)

Os—CH_2—C—: τ = 8,95 (multiplet)

Sous pression de CO, $Os(CH_3)_2(CO)_4$ ne réagit qu'à des températures très élevées (> 120°) par rupture des liaisons Os—CH_3. Avec $Os(C_2H_5)_2(CO)_4$ la réaction de carbonylation permet d'isoler un dérivé *cis*-diacylé.



Des études sont en cours pour identifier la présence éventuelle de l'isomère *trans*-$Os(COC_2H_5)_2(CO)_4$, le produit clef pour déterminer si la formation de ces dérivés acylés, procède par une migration de groupements alkylés ou par une insertion de CO dans les liaisons osmium–carbone.

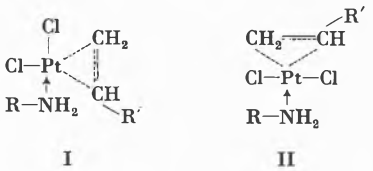
[3] F. L'Eplattenier, *Inorg. Chem. 8* (1969) 965.

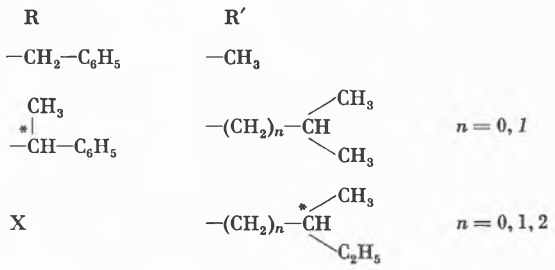
Autoréféré

Piero Pino (ETH Zürich, Department of Industrial and Engineering Chemistry), Raffaello Lazzaroni and Piero Salvadori (Institute of Macromolecular Chemistry of C.N.R., Pisa, Italy), *Asymmetric Induction Phenomena in some Pt(II)-olefine Complexes*

One of the most interesting and still unsolved problems in synthetic polymer chemistry is the origin of the stereo-specificity in the polymerization of α-olefines. The availability of catalytic systems like that ones obtained by reacting tetrabenzyltitanium[1] with trisbenzylaluminium made possible a stereospecific polymerization of some α-olefines in solution, showing that the stereospecificity is not a peculiarity of the heterogeneous catalysts but should exist also in solution. The above results made attractive the investigation of soluble transition metal-olefines complexes, which can be taken as models of the probable first step of the stereospecific polymerization, that is the complexation of the unsaturated monomer to a transition metal atom.

Following this research line *cis* (I) and *trans* (II) dichloro (amine) (olefine) Pt(II) complexes of the following type were investigated:





a) Complexes containing a dissymmetric amine and a non dissymmetric α-olefine as models of catalytic centers of stereospecific polymerization as proposed by Corradini *et al.*[2]

b) Complexes containing a non dissymmetric amine and a dissymmetric α-olefine as models of the stereoselective[3] polymerization catalytic centers.

c) Complexes containing a dissymmetric amine and a dissymmetric α-olefine as models of stereo selective[4] polymerization catalytic centers.

In the case a) and b) two asymmetric carbon atoms are present in the complexes and, when only one antipode of the dissymmetric component is used to synthesize the complex, a couple of diasteroeisomers can exist. The diastereoisomeric equilibrium was investigated using N.M.R. spectroscopy and the circular dichroism band at about 367 nm or at about 400 nm in the *cis* and *trans* complexes respectively. The intensity of the C.D. band has been demonstrated to be closely related to the ratio

[1] K.S. Boustany, K. Bernauer and A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 1080 and 1305. U. Giannini and U. Zucchini, *Chem. Comm. 940* (1968).

[2] G. Pajaro, P. Corradini, R. Palumbo and A. Panunzi, *Makromol. Chem. 71* (1964) 184.

[3] P. Pino, F. Ciardelli and G. Montagnoli, *J. Polymer Sci. (C) 16* (1968) 3265.

[4] P. Pino, F. Ciardelli and G.P. Lorenzi, *Makromol. Chem. 70* (1964) 182.

between the concentrations of the two diastereoisomers differing for the configuration of the tertiary carbon atom bound to platinum.

The asymmetric induction by the dissymmetric amine in the group a) complexes is in general very low (8 to 10% in the *cis* complexes and 5 to 6% in the *trans* complexes) the (S)-amine inducing the (R) configuration at the tertiary carbon atom bound to platinum in the *cis* complexes and the (S) configuration in the *trans* complexes.

The asymmetric induction phenomena in group b) complexes are strongly dependent on the distance between α-olefine asymmetric carbon atom and double bond, the asymmetric induction reaching respectively 34%, 12% and 4% when the asymmetric carbon atom is in α, β or γ with respect to the double bond.

Both in *cis* and *trans* complexes an asymmetric carbon atom having (S) absolute configuration present in the olefinic ligand induces the (R) absolute configuration at the tertiary carbon atom bound to platinum.

The asymmetric induction phenomena in group c) complexes are strongly dependent on the olefine structure; the crystallization of the above complexes made possible for the first time the resolution of racemic α-olefines[5].

The indications given by the above results on the possible mechanisms of α-olefines stereospecific polymerization are discussed.

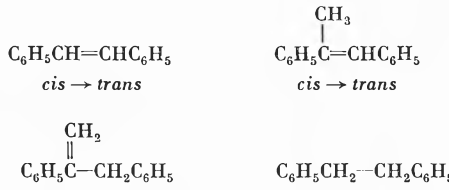
[5] R. LAZZARONI, P. SALVADORI and P. PINO, *Tetrahedron Letters 1968*, 2507.

Summarized by P. Pino

H. H. ZEISS (Monsanto Research S.A., Zürich), *Hydrogen and Methyl Group Transfers over Transition Metal Centers*

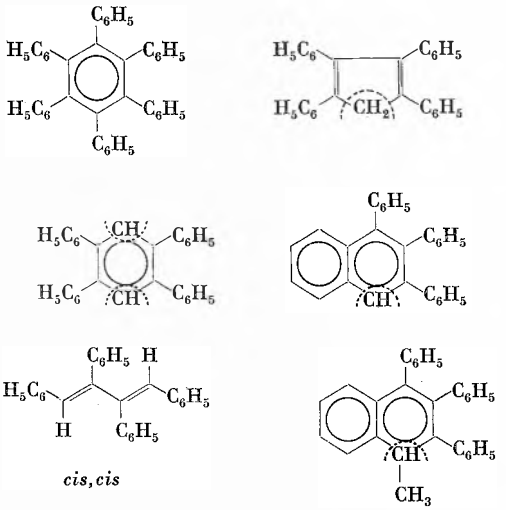
A detailed account of the reaction of a methylchromium complex with diphenylacetylene was presented. The products were classified in two categories: linear and cyclic.

Linear, resulting from hydrogen and methyl group transfers:



The stilbenes and dibenzyl are hydrogenation derivatives. Rate studies showed that α-benzylstyrene is a primary product, subsequently isomerized on the chromium center to *cis*-α-methylstilbene. On the basis of deuterolytic data it was further demonstrated that hydrogen is transferred *internally* and not from solvent or subsequent hydrolysis of the reaction mixture.

Cyclic, resulting from trimerization and dimerization of diphenylacetylene accompanied by methylene group insertions and dehydrogenation:



The relationship of these hydrogen and methyl group transfers to metallo-enzymatic catalysis was discussed briefly.

Summarized by the author

G. N. SCHRAUZER (University of California, San Diego, Revelle College, La Jolla, California, U.S.A.), *Organometallverbindungen in der Biochemie: Zum Wirkungsmechanismus von Vitamin-B_{12}-Coenzymen*

Die weitreichende Ähnlichkeit zwischen Vitamin B_{12} und Bis-dimethylglyoximatokobalt-Komplexen («Cobaloximen»)[1] wird durch neue Arbeiten bestätigt. Die ausgeprägten chemischen Analogien in der Reaktionsweise des Kobalt-Ions ist auf die im wesentlichen identische Stärke der Ligandenfelder in Cobaloximen und Cobalaminen zurückzuführen. LCAO-MO-Berechnungen zeigen darüberhinaus eine weitgehende Übereinstimmung in der Ladungsverteilung im Grundzustand (Abb. 1)[2]. Essentielle Eigenwerte und Vektoren der Molekülorbitale der axialen Kobalt-Ligand-Bindungen koinzidieren ebenfalls. Die im Jahre 1964[3] erstmals aufgezeigten Analogien zwischen den beiden formal nicht verwandten Komplextypen sind jetzt auch theoretisch begründet. Demgegenüber weichen die Eigenschaften von Kobalt-Porphyrinen stark von denen der Corrinoide ab. Kobalt-Porphyrine können in wäßrigem Medium z. B. nicht in die besonders reaktionsfähige Co(I)-Reduktionsstufe übergeführt werden. Die erheblichen Unterschiede werden durch das Zusammenspiel geometrischer und elektronischer Effekte verursacht, die eine wesentliche Erhöhung der effektiven Ligandenstärke des Porphyrinsystems im Vergleich zum Corrin-Liganden bedingen.

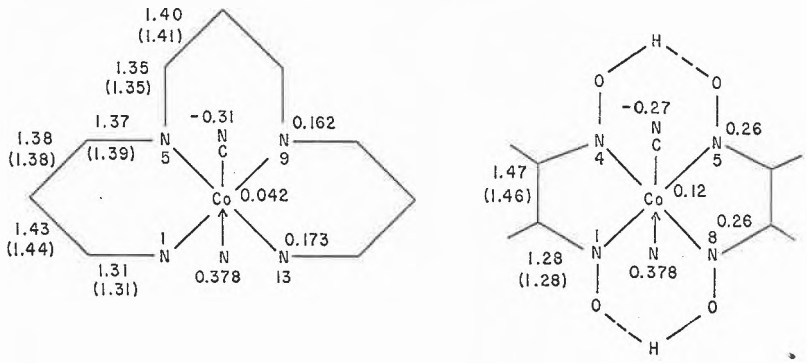


Abb. 1. Berechnete und experimentelle (in Klammern) Bindungsabstände und Elektron-Ladungsverteilung im Grundzustand von Modellen des Cyanocobalamins und der entsprechenden Cobaloximverbindung

[1] G. N. SCHRAUZER, *Accounts Chem. Res. 1* (1968) 97.

[2] G. N. SCHRAUZER, L. P. LEE und J. W. SIBERT, *J. Amer. Chem. Soc. 93*, im Druck.

[3] G. N. SCHRAUZER und J. KOHNLE, *Chem. Ber. 97* (1964) 3056.

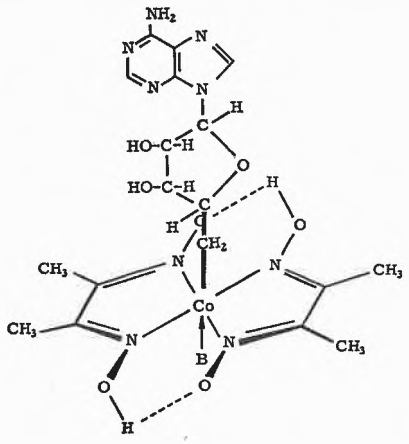
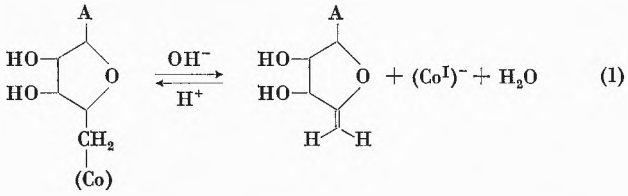


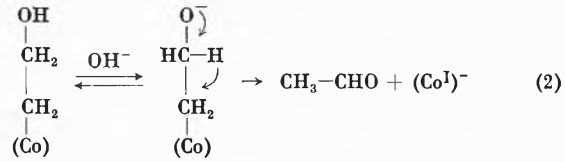
Abb. 2. 5′-Deoxyadenosylcobaloxime (B = z.B. Pyridin oder H_2O), ein Modell des 5′-Deoxyadenosylcobalamins

Die besondere Rolle von Modellverbindungen des Vitamins B_{12} in der Aufklärung der Wirkungsweise der Corrinoide wird durch Untersuchungen an 5′-Deoxyadenosylcobaloximen[4] deutlich. In diesen Modellen des Coenzyms B_{12} (vgl. Abb. 2) kann die Kobalt-Kohlenstoff-Bindung durch Einwirkung von Alkali reversibel aufgespaltet werden. Diese Reaktion verläuft als β-Eliminierung, bei der nach Gl. (1) 4′,5′-Dehydro-5′-deoxyadenosin und Cobaloxim(I) (die Verbindung mit +I-wertigem Kobalt) entstehen:



(1)

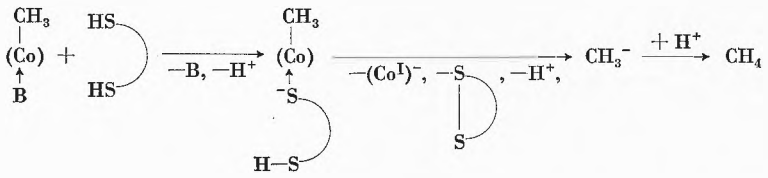
Die gleiche Reaktion war bisher im Falle des Coenzyms B_{12} noch nicht beobachtet worden, findet jedoch im alkalischen Medium ebenfalls statt. Die Kobalt-Kohlenstoff-Bindung im Coenzym B_{12} kann somit reversible und ohne Mitwirkung von Reduktionsmitteln *unter Bildung der besonders reaktionsfähigen Co(I)-Reduktionsstufe* aufgespalten werden. Es ist daher gerechtfertigt, die Co(I)-Form des Vitamins B_{12} (Vitamin B_{12s}) als «aktiviertes Coenzym B_{12}» anzusehen. Die mechanistischen Konsequenzen dieser Auffassung werden anhand der Arbeiten zum Mechanismus der Dioldehydratase von *Aerobacter aerogenes*[5] aufgezeigt. Postuliert man Co(I)-Zwischenstufen, so läßt sich ein in jeder Hinsicht durch Modellversuche gestützter Mechanismus der Dehydratisierung von 1,2-Diolen zu Aldehyden aufstellen. Nach der «Aktivierung» des enzymgebundenen Coenzyms zum Co(I)-Derivat wird die intermediäre Bildung von 2-Hydroxyalkylcobalaminen angenommen, die durch Wechselwirkung mit Basen unter 1,2-Hydridwanderung und Eliminierung der Co(I)-Form des Coenzyms Aldehyde liefern[4,6]:



(2)

Die in Gl. (2) angenommene 1,2-Hydridwanderung wird durch Modellversuche gestützt und zeigt einen H/D-Isotopeneffekt von 5,5. (Die enzymatische Glykoldehydratisierung zeigt ebenfalls einen hohen H/D-Effekt.) Es gelingt darüber hinaus auch, den bisher völlig ungeklärten Mechanismus der Wasserstoffübertragung zwischen Coenzym und Substrat zu deuten und durch nichtenzymatische Modellversuche zu sichern. Der postulierte Mechanismus der Dioldehydratisierung kann auch mit den ^{18}O-Isotopenuntersuchungen von ARIGONI und RÉTEY[7] in Einklang gebracht werden. Die Reversibilität der Co—C-Spaltung von Coenzym B_{12} (bzw. von dessen Modellen), die dabei beobachtete Bildung der Co(I)-Reduktionsstufe des Vitamins und dessen Wirkung als Katalysator in der nichtenzymatischen Umwandlung von Diolderivaten in Aldehyde lassen den postulierten Mechanismus der Wirkungsweise des Coenzyms B_{12} in Diol-Dehydratase als den im Prinzip einzig vertretbaren erscheinen.

Cobaloxime erwiesen sich sogar in bestimmten enzymatischen Reaktionen als aktive *Substrate*, können allerdings das Coenzym selbst nicht ersetzen[8,9]. Zellfreie Extrakte von *Methano-Bacterium omelianskii* spalten in Gegenwart von katalytischen Mengen von ATP und einem Corrin-Derivat Methan aus Methylcobaloximen ab. Die reduktive Spaltung der Kobalt-Kohlenstoff-Bindung erfolgt durch Reaktion des Methyl-Cobaloxims (oder -Cobalamins) mit Dithiolen auch unter nichtenzymatischen Bedingungen. Zwischen enzymatischer Substrataktivität von Methylcobaloximen und der relativen Geschwindigkeit der nichtenzymatischen reduktiven Demethylierung bestehen eindeutige Zusammenhänge, aus denen auf den Mechanismus der corrinabhängigen Reaktionsschritte in der Methan-Biosynthese geschlossen werden kann. Der Mechanismus der nichtenzymatischen Demethylierung läßt sich durch Gl. (3) wiedergeben[9]:



(3)

Das Substrat (Methylcobalamin oder Methylcobaloxim) tritt im Enzym demnach in direkte Wechselwirkung mit externen Dithiolen bzw. mit dem Enzym-Dithiol des Thioredoxin-Systems, wodurch die reduktive Spaltung der Kobalt-Kohlenstoff-Bindung unter Rückbildung des Coenzyms in der Co(I)-Wertigkeitsstufe erzielt wird. Aufgrund von Modellversuchen wird auch ein Mechanismus der Biosynthese von Acetat aus

[4] G.N. SCHRAUZER und J.W. SIBERT, *J. Amer. Chem. Soc. 93*, im Druck.

[5] R.H. ABELES und H.A. LEE, *Ann. N.Y. Acad. Sci. 112* (1964) 695.

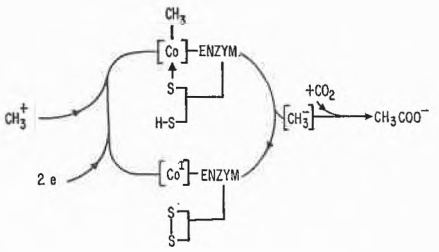
[6] G.N. SCHRAUZER and R.J. WINDGASSEN, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 143.

[7] J. RÉTEY, A. UMANI-RONCHI, J. SEIBLE und D. ARIGONI, *Experientia 22* (1966) 502.

[8] B.C. MCBRIDE, J.M. WOOD, J.W. SIBERT und G.N. SCHRAUZER, *J. Amer. Chem. Soc. 90* (1968) 5276.

[9] J.W. SIBERT und G.N. SCHRAUZER, *J. Amer. Chem. Soc. 93*, im Druck.

Methylcobalamin und CO_2 *(Clostridium thermoaceticum)* postuliert, s. Gl. (4)[10]:



(4)

Die Acetatbildung konnte nichtenzymatisch durch entsprechende Modellversuche simuliert werden[10]. Damit bietet sich eine plausible Erklärung der Wirkungsweise von Corrinoid-Coenzymen in Reaktionen an, die unter Substrat-Reduktion verlaufen. Auf ähnlicher Grundlage wird auch die Rolle des Coenzyms in der Ribonukleotid-Reduktase von *Lactobacillus leichmannii* interpretiert[11].

[10] G. N. Schrauzer und J. W. Sibert, *ibid.*, im Druck.
[11] *Idem, ibid.*, im Druck.

Autoreferat

R. J. P. Williams (Wadham College, Oxford, England), *Metallo-enzymes and Catalysis*

The lecture was devoted to a demonstration of the selectivity of metal action in enzymes and to offering explanations for it.

Metal-binding in Enzymes. The groups to which metals are bound in enzymes are either the side-chains of proteins or the specific chelating agents of coenzymes. Table I lists some examples and it will be seen that they are the groups which would be expected to bind metals in model complex-ion studies. In fact many metals can be substituted for the naturally occuring one and this has led to two major ways of studying enzymes. (a) A series of metallo-enzymes can be made and comparative studies of binding and kinetics then lead to knowledge of the selectivity of catalytic function. (b) Substitution of one metal by another which is active and which has suitable physical properties, permits and understanding of the reaction path in favourable cases.

As a first example we take the naturally occurring iron-carrier protein, transferrin or conalbumin. The study of the iron protein itself can be made by a large range of physical methods and this study can be extended by making the chromium, cobalt, manganese, copper and zinc enzymes. We have deliberately chosen to make the gallium protein for Ga (III) has very similar stereo-chemistry to iron (III) but it is diamagnetic[1]. Exchange of iron for gallium and the subsequent study of both metallo-proteins by NMR has permitted us to show that the metals are bound by two or three tyrosines and that binding of carbonate to the protein introduces a steric alteration. The same approach is possible for other iron proteins and it can be extended to NMR studies on zinc proteins by substituting cobalt, see below.

Sometimes the oxidation state of a metal in an enzyme is unknown. Here spectroscopy can be very helpful. For example when oxygen is bound to hemerythrin the state of the iron and the oxygen is unknown[2]. Use of magnetic methods, absorption and Mössbauer spectroscopy have clearly shown that the complex is Fe (III) · O_2^{2-} · Fe (III). Using similar methods it has been shown that an essential part of the reactions of the vitamin B_{12} re-arrangement enzymes involves cobalt (II)[3]. Here the $d-d$ spectra are invaluable guides to the state of the metals.

Catalysis (a) Acid-Base

It might be thought from the above that the binding sites of metals are not very selective and in general this may well be so, however the geometry generated at the site is highly specific, as shown by the spectroscopic properties of the complexes. This reflects itself in the catalytic power. In model systems there is an almost universal order of catalytic strength amongst divalent cations: Cu > Ni > Co = Zn > Fe > Mn > Mg > Ca. In enzymes there would appear to be three outstanding cases (i) magnesium is the effective metal and manganese is the only really effective substitute, e.g. enolase; (ii) magnesium is the effective metal but nickel will work well in its place, e.g. phosphoglucomutase; (iii) zinc is the effective metal and only cobalt is really effective in its place, e.g. carbonic anhydrase. These orders appear to arise because (i) metals other than magnesium and manganese bind wrong groups of the protein [it is known that magnesium and manganese (II) have similar model chemistries]; (ii) magnesium and nickel have extremely similar stereochemical (octahedral) demands and very similar radii; (iii) zinc and cobalt have very similar stereo-chemistries. These observations show that specificity in metallo-enzymes as opposed to in acid catalysis arises from very exact geometric fitting between protein, metal ion and substrate. The geometry at the metal site is not a conventional one in the cases where it is known, e.g. of cobalt (II), i.e. in the zinc enzymes[4].

Catalysis (b) Redox Reactions

Biological redox reactions are carried out by Cu, Fe, Co, and Mo and although all these metals could give highly effective Lewis-acid catalysts they are not so used. The simplest redox reaction is electron-transfer. It is now clear that to catalyse electron-transfer rapidly metallo-enzymes have been designed in the following way. Electron-transfer is impeded by the activation energy required to re-arrange the geometry of one valence state towards that of another one oxidation state away from it. To overcome this activation barrier coordination sites must have a compromise geometry between that of the two oxidation states. Thus in the copper blue enzymes the copper has a geometry of a rather distorted tetrahedron which is a compromise between a tetrahedron, best for copper (I), and a square, best for copper (II). In haem-proteins the compromise involves lengthened bonds in the axial direction above and below the haem and in ferredoxin lengthened bonds in sulphur tetrahedra.

Reactions of oxygen are initiated by complex formation between oxygen and metals. In haemoglobin the Fe (II) is held in a specially receptive state for this addition—it is held as the five coordinate, normal S_N1 intermediate, open-sided haem. This geometry is probably common to myoglobin, peroxidase, cytochrome *o*, cytochrome a_3, tryptophan pyrrolase, and cytochrome P-450. Now in the first protein oxygen is carried while in all the others it reacts. We have suggested that a second electron donor site is needed apart from the iron if *reaction* is to proceed. In some cases this is an organic group, e.g. in P-450 it is probably a thiol, while in others it is another metal, e.g. copper in cytochrome oxidase. All these proteins then act as very specially designed macro-ligands so as to generate very special reaction centres interacting with one another. A similar special activation has been observed in the copper enzymes and in the highly reactive special chlorophyll molecules of the chloroplast P-700.

[1] K. G. Morallee, R. J. P. Williams and R. Woodworth, *Biochem. 9* (1970) 834.
[2] M. Y. Okamura, I. M. Klotz, C. E. Johnson, M. R. C. Winter and R. J. P. Williams, *Biochem. 8* (1969) 1951.
[3] M. A. Foster, H. A. O. Hill and R. J. P. Williams, *Symposium of The Biochemical Society (London) 1970.*
[4] W. N. Lipscomb, J. A. Hartsuck, F. A. Quiocho, and G. N. Reeke, *Proc. Nalt. Acad. Sci. (U.S.A.) 64* (1969) 28.

Finally if we are correct in stating that the protein and the metal are in a strained environment, which we have called an entatic state[5], then small adjustments at the metal site should generate energy changes everywhere in a protein as the structure as a whole should relax. We have evidence that this is indeed the case leading to the cooperativity of haemoglobin, cytochrome oxidase, and the copper oxidases.

The design of model catalysts may well be best attempted by looking closely at what biology has achieved and starting from there. Making models in order to discover how biology works could be very frustrating for a protein is a very complex molecule.

Table I. Binding Ligands of Metals in Metallo-enzymes

Enzyme	Metal	Binding Groups
Carboxypeptidase	Zn	Histidine and Carboxylate
Conalbumin	Fe	Phenolate and Nitrogen
Haem-proteins	Fe	Porphyrin Nitrogen and Histidine
B_{12}-proteins	Co	Corrin Nitrogen, carbanion, and Benzimidazole
Kinases	Mg	Phosphate groups
Blue oxidases	Cu	Peptide Nitrogen (?)
Ferredoxin	Fe	Sulphur groups

[5] B. L. Vallee and R. J. P. Williams, *Proc. Nalt. Acad. Sci. (U. S. A.) 59* (1968) 498.

Summarized by the author

Société Vaudoise des Sciences Naturelles

11 mars 1970

P. Le Goff (Professeur de Génie Chimique à l'Université de Nancy, Directeur du Centre de Cinétique Physique et Chimique du CNRS), *Application des lits fluidisés en électrochimie*

La fluidisation est une opération dont l'importance industrielle croît d'année en année. C'est pourquoi de très nombreuses publications originales paraissent sur ce sujet. Les brevets sont également nombreux. Mais il est intéressant de noter que plus de 90% de ces brevets et publications sont consacrés à la fluidisation de solides par *des gaz*. Ceci est évidemment dû aux importantes applications industrielles de la fluidisation dans le domaine des réacteurs catalytiques de la pétroléochimie et aussi du séchage des matériaux granulés.

La fluidisation par *les liquides* a été beaucoup moins étudiée et cependant elle présente d'intéressantes propriétés et un certain nombre d'applications industrielles potentielles.

Transfert de matière entre liquide et paroi

Nous nous sommes particulièrement attachés à étudier le transfert de matière entre le liquide qui produit la fluidisation de particules solides et un obstacle immobile immergé dans le lit fluidisé.

En utilisant comme liquide un électrolyte judicieusement choisi (réduction cathodique du ferrocyanure de potassium en ferricyanure), la mesure d'un coefficient de transfert de matière se ramène à une simple mesure d'un courant électrique. La méthode, qui est très voisine de la technique de polarographie, consiste à mesurer le courant électrique en fonction de la tension appliquée entre deux électrodes: la cathode est une toute petite tige, que l'on peut déplacer dans le lit fluidisé. L'anode est une grande électrode collée sur la paroi. Pour une densité de courant suffisante, il y a polarisation de concentration autour de la cathode: la courbe intensité–potentiel présente un palier de polarisation due à la diffusion des ions à travers la couche-limite qui entoure la cathode. En opérant pour un même débit liquide, en présence et en absence d'un lit fluidisé de billes de verre, on constate que la hauteur du palier est augmentée dans le rapport de 1 à 4 par la présence du lit fluidisé. Le coefficient de transfert k est proportionnel au courant limite (hauteur de palier).

Quand on augmente le débit liquide, le lit fluidisé s'expanse, la porosité ε, c'est-à-dire la fraction de volume occupée par le liquide augmente, et le coefficient k de transfert de matière passe par un maximum pour une valeur de la porosité comprise entre 0,50 et 0,60.

Comment interpréter ces courbes à maximum ? Il est raisonnable de penser que l'augmentation du transfert est due à l'agitation des grains du lit fluidisé: ces grains, dans leurs mouvements désordonnés, viennent déchirer la couche-limite diffusionnelle et y provoquer une micro-turbulence locale. Le taux de renouvellement de la couche-limite dépendrait donc à la fois du nombre de grains venant heurter l'électrode par seconde et de l'énergie cinétique de chacun de ces grains.

Or, au voisinage du seuil de fluidisation, quand la porosité est à peine supérieure à celle du lit fixe soit $\varepsilon = 0{,}40$, le nombre de grains est grand, mais leur vitesse est encore faible. Au contraire, pour les grandes vitesses d'écoulement du fluide, la porosité est grande donc la concentration des grains est petite mais la vitesse d'agitation des grains est grande. On conçoit donc qu'il existe un optimum entre ces deux limites.

Mesures de fluctuations de porosité

Nous avons cherché à retrouver cette agitation désordonnée des grains en mesurant les fluctuations de leur concentration dans un petit volume de lit, c'est-à-dire encore les fluctuations locales de porosité. A cet effet, on immerge dans le lit fluidisé une sonde de mesure de conductance électrique, constituée par une petite fourchette dont les branches sont deux électrodes. Le liquide étant seul conducteur, la mesure de la conductance entre les deux électrodes constitue une mesure de la porosité dans un volume d'environ 50 cm^3 entourant ces électrodes. Cette petite fourchette peut être aisément déplacée dans le lit fluidisé afin d'explorer la répartition de la porosité locale en tous points du lit.

Nous avons effectué de nombreuses mesures et notamment nous avons déterminé l'écart-type réduit $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ des fluctuations de porosité, en fonction de la porosité moyenne $\bar{\varepsilon}$. Partant de zéro pour le lit fixe, il augmente et passe par un maximum pour une porosité de l'ordre de 0,6 à 0,7. Quand on change la position de la sonde dans le lit ou encore quand on change le diamètre des grains fluidisés, on retrouve pratiquement la même courbe en coordonnées réduites. Nous avons retrouvé l'allure de ces courbes par un raisonnement semi-théorique qui consiste à assimiler le lit de grains fluidisés à un gaz de Van der Waals; nous avons même pu montrer que les grains ne sont pas indépendants mais se déplacent sous forme d'agrégats et nous avons pu calculer la dimension de ces agrégats.

Mesure directe de l'énergie cinétique des grains

Toutes les propriétés particulières des lits fluidisés sont liées à l'agitation désordonnée des grains. Il était donc important de mettre au point une méthode de mesure directe de l'énergie cinétique d'agitation des grains.

Cette méthode consiste à immerger dans le lit fluidisé une sonde portant à son extrémité une mince membrane microphonique reliée à un cristal piezoélectrique de pick-up commercial. Chaque collision de bille déforme la membrane. La déformation est élastique et la membrane reprend rapidement sa position initiale de sorte que la tension de sortie est une sinusoïde amortie. Les signaux électriques sortant de la sonde sont amplifiés et traités par un analyseur à 800 canaux qui

les compte et qui classe les impulsions par amplitude. Finalement, l'appareil compte pendant 2 ou 3 minutes, un nombre de coups de l'ordre de 100000 à 200000 et en déduit après traitement automatique sur ordinateur:

- le nombre moyen de coups par seconde,
- la distribution des nombres de coups autour de cette valeur moyenne,
- l'énergie cinétique moyenne d'un grain dans une collision,
- la distribution des énergies de grains autour de cette valeur moyenne.

Nous avons étudié comment varient ces grandeurs avec les divers paramètres de la fluidisation.

Nous avons pu, entre autres résultats, calculer la vitesse de renouvellement du liquide au contact de l'électrode et en déduire la valeur absolue du coefficient de transfert, connaissant les vitesses des grains, donc leurs temps de séjour au voisinage de la paroi. On arrive ainsi à une valeur qui est du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale et qui suit exactement les mêmes lois de variation en fonction des divers paramètres.

Applications industrielles

Si, comme nous venons de le voir, des méthodes électrochimiques peuvent être utilisées pour étudier les propriétés d'agitation turbulente des grains dans les lits fluidisés, on conçoit qu'inversement il puisse être intéressant de disposer un lit fluidisé dans une cuve à électrolyse industrielle pour en augmenter le courant limite et par conséquent le rendement de production.

Trois opérations ont été essayées:

- le polissage électrolytique du cuivre par dissolution anodique en milieu phosphorique: nous avons observé que la qualité du polissage n'est pas améliorée par la fluidisation mais que la durée totale du polissage est divisée par un facteur de l'ordre de 5 à 10 (1 minute au lieu de 10 minutes).
- le dépôt cathodique de nickel en présence d'un agent brillanteur. La présence du lit fluidisé réduit considérablement la hauteur du micro-relief du dépôt métallique pour une concentration donnée d'agent brillanteur.
- le dépôt anodique de bioxyde de plomb par électrolyse d'une solution de nitrate de plomb. La présence du lit fluidisé augmente la compacité, l'adhérence et le brillant de surface du dépôt de PbO_2.

Ces deux derniers exemples montrent que le lit fluidisé n'intervient pas seulement pour augmenter le transfert de matière, il modifie en outre profondément la texture et la structure cristalline du dépôt électrolytique. Mais nous sommes incapables d'expliquer le mode d'action du lit fluidisé dans ce phénomène: peut-être faut-il envisager que le martelage continuel du dépôt en cours de formation par les particules du lit fluidisé puisse modifier le processus de formation et de croissance des germes cristallins; il pourrait également empêcher les bulles gazeuses formées de s'accumuler et de se maintenir à la surface de l'électrode. *Autoréféré*

Chronik

Otto-Naegeli-Preis. An der Stiftungsversammlung des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung wurde der Otto-Naegeli-Preis PD Dr. med. Robert Keller, Leiter der Arbeitsgruppe für Immunbiologie an der Medizinischen Fakultät der Universität Zürich, verliehen. Dr. Keller hat sich in langjähriger Arbeit mit der Bedeutung bestimmter Zelltypen für das Zustandekommen allergischer Reaktionen befaßt. Seine grundlegenden Untersuchungen haben zu einem besseren Verständnis allergisch bedingter Krankheiten beigetragen. Der Preis beträgt 100000 Franken und steht dem Preisträger zur freien Verwendung für seine Forschungsarbeiten zur Verfügung.

Certificate of Appreciation. Das U.S. Department of Agriculture verlieh Prof. Dr. H. Zollinger, Technisch-Chemisches Institut der ETH Zürich, das Certificate of Appreciation für seine Forschungsarbeit zur Strukturaufklärung vernetzter Baumwollcellulose (1964–69).

Paul-Ehrlich- und Ludwig-Darmstädter-Preis. Der Ingenieur Ernst Ruska, Berlin, und sein Bruder, der Mediziner Helmut Ruska, Düsseldorf, haben den höchsten Wissenschaftspreis der Bundesrepublik Deutschland, den Paul-Ehrlich- und Ludwig-Darmstädter-Preis, erhalten.

Universität Basel. PD Dr. Jürgen Engel wurde zum ordentlichen Professor *ad personam* für biophysikalische Chemie befördert. – Es haben sich habilitiert: Dr. Hans-Friedrich Eicke für physikalische Chemie, Dr. Andreas D. Zuberbühler für anorganische Chemie und Dr. Hans A. Steck für Mineralogie-Petrographie.

Universität Bern. Dr. Peter Zahler, Leiter der biochemischen Abteilung des Zentrallaboratoriums des Blutspendedienstes des Schweizerischen Roten Kreuzes in Bern, ist zum Honorarprofessor für spezielle Kapitel der Biochemie an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät ernannt worden. – An die beiden vollamtlichen Extraordinariate für Abteilungsleiter des Biochemischen Instituts an der Medizinischen Fakultät wurden Dr. J. P. von Wartburg und Dr. P. Walter, beide Privatdozent für Biochemie, gewählt. – Es haben sich habilitiert: Dr. Hans Bebié für theoretische Physik, insbesondere Quantentheorie, und Dr. Horst Weber für angewandte Physik (Umhabilitierung von der Technischen Universität Berlin); an der medizinischen Fakultät Dr. J. P. Colombo für klinische Chemie und Dr. Günther Stille für Pharmakologie.

Universität Lausanne. Der Waadtländer Staatsrat ernannte Dr. Hugo Wyler, Lehrbeauftragter, zum außerordentlichen Professor für organische Chemie.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Der Bundesrat hat Dr. Werner Stumm, Professor an der Harvard-Universität, Cambridge (USA), zum Direktor der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) und als ordentlichen Professor für Gewässerschutz gewählt. Professor Stumm tritt sein Amt am 1. Oktober 1970 an und ersetzt auf diesen Zeitpunkt den altershalber zurücktretenden Prof. Dr. Otto Jaag. Ferner hat der Bundesrat beschlossen, an der ETH Zürich eine außerordentliche Professur für Abfallbeseitigung zu errichten und den bisherigen Lehrbeauftragten für dieses Gebiet, Dr. sc. nat. Rudolf Braun, Leiter der Abteilung für Müllforschung und -beratung an der EAWAG, zum Extraordinarius zu wählen. – Dr. Hans Läuchli wurde zum Extraordinarius für Mathematik gewählt. – Dr. Herbert Zuber, Assistenzprofessor für Molekularbiologie, wurde zum Ordinarius *ad personam* für das gleiche Lehrgebiet befördert. – Es haben sich habilitiert: Dr. sc. techn. Hans Sticher für Bodenkunde und Dr. sc. techn. Urs P. Wild für das Gebiet Physikalische Chemie, insbesondere Kurzzeitphotochemie und -spektroskopie, beide an der Abteilung für Freifächer.

Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne. Der Bundesrat hat den Schweizerischen Schulrat ermächtigt, an der EPF Lausanne ab Herbst 1970 einen Lehrgang für Mathematik mit Diplomabschluß Richtung angewandte Mathematik und angewandte Forschung einzuführen. Auf Grund einer Vereinbarung zwischen der Universität und der EPF in Lausanne werden sich die Lehrkräfte der beiden Hochschulen in den während der ersten zwei Jahre des achtsemestrigen Studienganges gleich gestalteten Unterricht teilen. Vom fünften Semester an sind getrennte Studienpläne vorgesehen.

Prof. Dr. Otto Jaag 70jährig. Am 29. April 1970 feiert Prof. Dr. Otto Jaag, Direktor der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, seinen siebzigsten Geburtstag. Ein ausführlicher Artikel zu diesem Geburtstagsjubiläum erscheint im nächsten Heft.

Informationen

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 23. April: Prof. Dr. E. Winterfeldt (Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin), Neuere Aspekte in der Chemie der Indolalkaloide. – 14. Mai: Prof. Dr. W. D. Ollis (Department of Chemistry, The University, Sheffield), Novel Sigmatropic Rearrangements Involving Ylide Intermediates (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft. 8. Mai: Dr. G. Burkhard (Zug), Erlebnisse und Erfahrungen eines Berner Chemikers in der nordamerikanischen Industrie (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Organisch-Chemischen Instituts der Universität).

Chemische Gesellschaft Zürich. 13. Mai: Dr. John C. Kendrew (MRC Laboratory of Molecular Biology, Cambridge, England), Three Dimensional Structure and the Development of Molecular Biology (18.15 Uhr im großen Hörsaal Nr. 208 der Chemischen Institute der Universität).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie. Avril 29: Dr. G. Spiteller (Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen), Abbaureaktionen mit Elektronen. – Mai 13: C. W. Jefford (Professeur à l'Université de Genève, Ecole de Chimie), Yardsticks of Configuration and Conformation (17 h. 30, Ecole de Chimie, Lausanne, Auditoire XII).

Société chimique de Genève. 17 avril: Professeur J. F. M. Oth (ETH Zürich), Mobilité conformationnelle et isomérie de valence rapides réversibles dans les annulènes (17 h. 30, Petit Amphithéâtre de l'Ecole de Chimie, Université de Genève).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 30. April: Prof. Dr. H. Frieser (Institut für wissenschaftliche Photographie der TH München) und Prof. Dr. W. F. Berg (Photographisches Institut der ETH Zürich), Photographische Institute; mit nachfolgender Besichtigung des umgebauten Instituts (17.15 Uhr, Hörsaal 24c, Sonneggstraße 5). – 14. Mai: J. Karrer (Photographisches Institut der ETH Zürich), Betrachtungen über die Anfangsphase der photographischen Entwicklung (17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

Analytica 70. Vom 29. April bis 2. Mai 1970 findet auf dem Münchner Messegelände die internationale Fachausstellung für biochemische Analytik, Analytica 70, verbunden mit einer Fachtagung statt. Den Eröffnungsvortrag wird Nobelpreisträger Prof. Dr. M. Eigen, Direktor des Max-Planck-Instituts für physikalische Chemie in Göttingen, halten. Das Thema lautet: «Die Untersuchung schneller biochemischer Reaktionen.» Auskunft erteilt die Münchner Messe- und Ausstellungsgesellschaft mbH, Postfach 200, D-8000 München.

OCCA *22.* Die jährlich stattfindenden OCCA-Fachausstellungen, organisiert von der Oil and Colour Chemists' Association, sind seit langem ein Forum für die Fachleute aus der Farben- und Druckfarbenindustrie sowie verwandten Wirtschaftszweigen. Auf OCCA 21 z. B. haben über 160 Firmen und Forschungsverbände ausgestellt, und Besucher aus 33 Übersee-ländern waren vertreten. Die 22. OCCA findet vom 27. bis 30. April 1970 in der Empire Hall, Olympia, London, statt. Für nähere Auskunft wende man sich an die Oil and Colour Chemists' Association, Wax Chandlers Hall, Gresham Street, London E. C. 2.

XXIIIes *Journées Internationales d'Etudes des Eaux.* Im Rahmen dieser Tagung wird in Liège am 28. und 29. Mai 1970 – gleichzeitig als 53. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion – eine Tagung zum Thema «Korrosion und Korrosionsschutz» stattfinden. Sie wird durchgeführt vom CEBEDEAU (Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux). Auskunft erteilt das Sekretariat CEBEDEAU, Journées 1970, 2, rue A.-Stévart, B-4000 Liège (Belgien).

1. Internationale Ausstellung für Industrieausrüstung. Vom 23. bis einschließlich 31. Mai 1970 wird in Brüssel eine Internationale Ausstellung für Industrieausrüstung stattfinden, organisiert von der Internationalen Brüsseler Messe. Gleichzeitig findet ein Kongreß statt, organisiert durch die American Society of Mechanical Engineers, welcher den Gasturbinen gewidmet ist. Auskunft: Internationale Brüsseler Messe, Palais du Centenaire, B-1020 Brüssel (Belgien).

Veranstaltungen während der Didacta 10. Die 10. Europäische Lehrmittelmesse Didacta, die vom 28. Mai bis 1. Juni 1970 in der Mustermesse Basel stattfindet, wurde von verschiedenen Verbänden und andern Gremien zum Anlaß genommen, in der Messestadt Tagungen und Kongresse zum Thema «Lehrmittel» durchzuführen. So findet vom 26. bis 31. Mai ein von der Internationalen Gesellschaft für programmierte Instruktion (GPI) organisiertes Symposium über programmierte Instruktion und Lehrmaschinen statt; das Rationalisierungskuratorium der Deutschen Wirtschaft (RKW) führt am 26. und 27. Mai eine Vortragstagung über «Betriebliche Bildungsarbeit» durch; der Schweizerische Verband der Dozenten höherer technischer Lehranstalten und der Verband der Dozenten an den deutschen Ingenieurschulen führen am 29. und 30. Mai einen gemeinsamen Kongreß mit den Hauptthemen «Die technologische Lücke Europas und ihre Überwindung» sowie «Europäisierung der Ingenieurausbildung» durch, wobei über die Gründung einer Europäischen Kommission für Ingenieurausbildung Beschluß gefaßt werden soll; und auf den 30. Mai ist der Kongreß 70 des «Weltbundes für Erneuerung der Erziehung» angesagt. Des weitern ist ein «Tag der Sonderschule» vorgesehen. Der «Tag der Schweizer Lehrer» wird am 28. und 29. Mai sein.

X. FATIPEC-*Kongreß.* Das vorläufige Programm mit den Unterlagen für die Anmeldung zum X. FATIPEC-Kongreß (Fédération d'Associations de Téchniciens des Industries des Peintures, Vernis, Emaux et Encres d'Imprimerie de l'Europe Continentale), der vom 7. bis 13. Juni 1970 in Montreux stattfindet, ist erschienen und kann angefordert werden beim Secrétariat Général, Congrès FATIPEC, Case postale 97, 1820 Montreux.

Internationale Chemiefasertagung 1970. Die 9. Internationale Chemiefasertagung wird vom Österreichischen Chemiefaser-Institut vom 16. bis 18. Juni 1970 wieder in Dornbirn veranstaltet. Das Thema lautet: «Chemiefasern als Funktionsele-

mente der Kleidung.» Auskunft erteilt das Österreichische Chemiefaser-Institut, Plößlgasse 8, A-1041 Wien (Österreich).

IUPAC-*Symposium über Naturstoffe.* Das 7. Internationale Symposium über «Chemistry of Natural Products» wird vom 21. bis 27. Juni 1970 in Riga (UDSSR) abgehalten. Es wird von der Russischen Akademie der Wissenschaften und der Lettischen Akademie der Wissenschaften unter der Schirmherrschaft der IUPAC durchgeführt. Folgende Hauptthemen werden behandelt: Peptide und Proteine, Nukleotide und Nukleinsäuren, Lipoide, Kohlenhydrate, andere Naturstoffe (Steroide, Terpenoide, Alkaloide, Antibiotika) sowie physikalische Methoden. Auskunft und Anmeldung bis 1. Mai 1970 an: Institute for Chemistry of Natural Products, USSR Academy of Sciences, Ul. Vavilova, 32, Moskau B-312 (UDSSR).

II. INCHEBA *70.* In der slowakischen Landeshauptstadt Bratislava findet vom 24. bis 30. Juni 1970 die zweite Internationale Ausstellung chemischer Produkte (INCHEBA 70) statt. Sie wird diesmal vor allem der Nutzung chemischer Erzeugnisse in der Industrie und im Bauwesen gewidmet sein und besonders Spezialmaschinen, Transportmittel, Bauzulieferungen, Kabelisolierungsmaterial, Gummiwaren, Asbesterzeugnisse usw. berücksichtigen. Hauptgruppen sind Kunststoffe, Silicatindustrieerzeugnisse, Erzeugnisse der Petrochemie, Chemieindustrie-Spezialmaschinen, technische Literatur und Dokumentation, Rohstoffe und spezielles Vormaterial für Industrie und Bauwirtschaft. Auskunft erteilt die Tschechoslowakische Botschaft, Handelsabteilung, Muristraße 53, 3000 Bern.

10. Tagung der Nobelpreisträger in Lindau. Das diesjährige Treffen der Nobelpreisträger in Lindau ist turnusgemäß der Chemie gewidmet. Es wird vom 29. Juni bis 3. Juli stattfinden. Hohes internationales Ansehen erwarb das Kuratorium der Nobelpreisträgertagungen vor allem mit dem erfolgreichen Bestreben, Lindau zu einem Forum für die Begegnung der akademischen Jugend mit den Inhabern der höchsten wissenschaftlichen Auszeichnung zu machen. Auskunft erteilt der ständige Arbeitsausschuß für die Tagung der Nobelpreisträger in Lindau, Postfach 11, D-8990 Lindau (Deutschland).

EUCHEM-*Konferenz über Heterozyklische Synthese.* Vom 6. bis 10. Juli 1970 findet im St. Patrick's College, Maynooth (Irland), eine EUCHEM-Konferenz unter dem Thema «Principles of Heterocyclic Synthesis» statt. Im Mittelpunkt stehen allgemeine synthetische Verfahren und erst in zweiter Linie spezielle Ringsysteme. Die Teilnehmerzahl ist auf 100 Personen begrenzt. Für Auskunft und Anmeldung wende man sich an das Secretary of the Organizing Committee, Dr. R. S. McELHINNEY, Royal Irish Academy, 19 Dawson Street, Dublin 2 (Irland)

Internationales Symposium über Metabolismus von Pestiziden und ihr Verhalten unter Umweltsbedingungen. Das Institut für Ökologische Chemie der Gesellschaft für Strahlenforschung mbH, mit Unterstützung der IUPAC und der Gesellschaft Deutscher Chemiker, veranstaltet dieses Symposium vom 8. bis 11. September 1970 in Bonn/Birlinghoven. Auskunft und Anmeldung an das Sekretariat, Symposium 1970, Institut für ökologische Chemie, Schloß, D-5201 Birlinghoven (Deutschland).

3. SEIC. Das 3. Europäische Symposium über Korrosionsinhibitoren (3. SEIC) wird vom 14. bis 17. September 1970 als 54. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion von ihrer Arbeitsgruppe «Inhibitoren» in Zusammenarbeit mit dem Korrosionsforschungs-Institut der Universität Ferrara in Ferrara durchgeführt. Auskunft und Anmeldung: 3. SEIC, Istituto Chimico, Via Scandiana 25, I-44100 Ferrara (Italien).

Micro 70. Diese wohl bisher größte Ausstellung mit Tagung, die der optischen und Elektronenmikroskopie gewidmet ist, wird von der Royal Microscopical Society organisiert und vom 14. bis 18. September 1970 in London durchgeführt. Die Vorträge werden sich über drei Hauptgebiete erstrecken: botanische Elektronenmikroskopie, Mikrostruktur von Materialien und Histochemie von Mukosubstanzen. Weitere Einzelheiten sind zu erfahren bei der Royal Microscopical Society, Canterbury House, 393, Cowley Road, Oxford OX4 2BS (England).

Methodik der Untersuchung von Abwasser und Vorfluter ist das Thema des Abwasserbiologischen Herbstkurses, der unter der Leitung von Prof. Dr. H. LIEBMANN vom 5. bis 9. Oktober 1970 an der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt in München durchgeführt wird. Für das genaue Programm und weitere Einzelheiten wende man sich an Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayerische Biologische Versuchsanstalt, Kaulbachstraße 37, D-8 München.

EUCHEM-*Konferenz über Photophysikalische Primärprozesse organischer Verbindungen in kondensierten Phasen.* Die Gesellschaft Deutscher Chemiker veranstaltet unter der Leitung von Professor LIPPERT, Berlin, vom 25. bis 30. Oktober 1970 diese EUCHEM-Konferenz im Hotel Schloß Elmau bei Mittenwald. Es werden experimentelle und theoretische Methoden und Ergebnisse neuerer Arbeiten zu diesem Thema besprochen. Auskunft und Anmeldung: Dr. W. FRITSCHE, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Postfach 119075, D-6 Frankfurt am Main.

Interocean 70. Bereits wenige Tage nach Veröffentlichung des Kongreßprogrammes von «Interocean 70» (Internationaler Kongreß mit Ausstellung für Meeresforschung und Meeresnutzung) vom 10. bis 15. November 1970 in Düsseldorf lagen über 800 Anfragen von Interessenten aus 28 Ländern vor. Das Besondere an «Interocean 70» ist, daß sich hier Wissenschaft und Technik in enger Zusammenarbeit mit der Industrie zu einem gemeinsamen Forum gefunden haben. Auskunft erteilt die Düsseldorfer Messegesellschaft mbH, NOWEA, Postfach 10203, Düsseldorf (Deutschland).

Tagung über Verhütung von Staubbränden und -explosionen. Die VDI-Fachgruppe Staubtechnik des Vereins Deutscher Ingenieure veranstaltet am 12./13. November 1970 in Nürnberg eine Tagung über die Verhütung von Staubbränden und Staubexplosionen. In mehreren Themenkreisen werden folgende Fragen behandelt: Untersuchungsmethoden im Blick auf die Brand- und Explosionsgefährlichkeit von Stäuben; betriebliche und bauliche Maßnahmen zur Verhütung von Explosionen und Bränden; Maßnahmen zur Brand- und Explosionsunterdrückung. Auskunft erteilt der Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Fachgruppe Staubtechnik, Postfach 1139, D-4 Düsseldorf 1.

XI. International Automation and Instrumentation Conference and Exhibition. Unter der Schirmherrschaft des Consiglio Nazionale delle Ricerche, Italien, veranstaltet die Federazione delle Associazioni Scientifiche e Tecniche in Zusammenarbeit mit der Associazione Nazionale per l'Automazione vom 19. bis 25. November 1970 in Mailand die XI. Convegno-Mostra Internazionale dell'Automazione e Strumentazione. Konferenzthemen sind: Theorie; Instrumentation und Zubehör; Anwendung von Kontrollsystemen, Instrumentation und Computern. Auskunft erteilt die Segreteria del Convegno, FAST, Piazzale Rodolfo Morandi 2, I-20121 Milano (Italien).

Interpack 1973. Die nächste «Interpack» (6. Internationale Messe für Verpackungsmaschinen, Verpackungsmittel und Süßwarenmaschinen) findet nicht, wie ursprünglich geplant, im Herbst 1972, sondern erst vom 10. bis 16. Mai 1973 im neuen Düsseldorfer Messegelände statt. Für die Verschiebung waren wichtige Gründe ausschlaggebend. Um den dreijährigen Turnus der «Interpack» grundsätzlich zu wahren, wird die 7. Verpackungsmesse bereits im Frühjahr 1975 stattfinden.

Geigy-Nachrichten. Nachdem seit kurzem bei Sandoz eine neue Hauszeitung, die *Sandoz Gazette*, erschien (*Chimia 24* [1970] 43), gibt nun auch die Firma J. R. Geigy AG eine Hauszeitung, die *Geigy-Nachrichten*, heraus. Die *GN* verbreiten neben Informationen aus den Betriebsstätten Basel und Grenzach sowie den Geigy-Werken in Schweizerhalle und Kaisten auch Nachrichten aus dem Konzern.

Sandoz-Tochter in Teheran. Anfangs 1970 ist im Iran die Sandoz Iran (Private) Ltd. mit Sitz in Teheran gegründet worden. Das Aktienkapital dieser neuen Pharma-Tochtergesellschaft beträgt 1 Million Rials. Dem Verwaltungsrat gehören Dr. Y. DUNANT (Chairman), J. P. CHRISTEN (Vice Chairman), Dr. A. DE MORSIER, Dr. S. FARAHMAND (Managing Director) und R. GREST an.

Toxicological Information Program. The Toxicology Information Program at the National Library of Medicine, directed by Dr. CHARLES N. RICE, was created in January 1967 in accordance with recommendations of the President's Science Advisory Committee (PSAC) and a directive of the President. Two recommendations made by the Committee in the PSAC report, *Handling of Toxicological Information,** were that a "computer-based system for handling toxicological information ... be established and given high priority within the Department of Health, Education, and Welfare," and that the information system "be established with a speed commensurate with the urgency of the need." – Among its activities, the Toxicology Information Program has contracted with the University of Pittsburgh to conduct a comprehensive study to identify sources of toxicological information. Cooperation is being sought from world-wide sources in identifying (a) journals containing toxicological information which may not be abstracted or indexed by any of the major services, and (b) new abstracting and indexing services relating to toxicology that may not be generally available in the United States. – It is suggested that individuals who are aware of pertinent journals and/or abstracting and indexing services communicate in writing with the University of Pittsburgh, Toxicology Information Project, 4616 Henry Street, Pittsburgh (Pennsylvania) 15213 (U.S.A.).

* Report of the President's Science Advisory Committee, June 1966. Obtainable from the Superintendent of Documents, U.S. Government Printing Office, Washington (D.C.) 20402 (price 15 cents).

Studienplankommission der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft

An verschiedenen Schweizer Hochschulen werden zur Zeit Reformen der Studienpläne für Chemie diskutiert. Da von den Studenten und von der Öffentlichkeit eine Vereinheitlichung der Studienpläne in der Schweiz verlangt wird, hat die Schweizerische Chemische Gesellschaft die Initiative zu einer besseren Koordinierung unter den Hochschulen ergriffen. Sie hat eine Studienplankommission ins Leben gerufen, in der etwa 20 Vertreter aller Hochschulen, unter der Leitung von Professor H. DAHN, *Lausanne, ihre Erfahrungen und Absichten diskutiert haben. Die Kommission hat in bisher vier ganztägigen Sitzungen die nachstehenden Empfehlungen ausgearbeitet, die als erstes Resultat nunmehr den interessierten Stellen zur Verfügung stehen; die Arbeiten der Kommission sollen fortgesetzt werden.*

Empfehlungen zum Grundstudium in Chemie

Studiendauer und Zeitaufwand

1. Das Grundstudium bis zum Diplom soll 8, höchstens 9 Semester betragen.
2. Das Grundstudium teilt sich auf in eine Elementarausbildung von 5–6 Semersten und eine 2–3semestrige vertiefende Ausbildung. Letztere kann das Schwergewicht in eines der chemischen Fächer legen und eine Diplomarbeit von ungefähr einem Semester Dauer umfassen. Das Diplom soll jedoch für das Fach *Chemie* erteilt werden und nicht für eine Spezialrichtung innerhalb der Chemie.
3. Es erscheint sinnvoll, dem Abschlußexamen der Elementarausbildung (Vordiplom) einen eigenen Wert zu verleihen. Dadurch kann die Elementarausbildung als Ausgangspunkt zu weiteren Studien in einer anderen Richtung dienen (Betriebswissenschafter, Wirtschaftswissenschafter usw.).
4. Als generelle Richtlinie soll die Gesamtbeanspruchung der Studenten während des Grundstudiums, inklusive Studienstunden, 50–55 Wochenstunden nicht übersteigen.
5. Als obligatorische Präsenzstundenzeit werden 30 Wochenstunden empfohlen, davon 60% für Praktika.
6. Für die Vorlesungen und Übungen erscheint ein Studienfaktor (= gesamter Zeitaufwand des Studenten/Programmstunde) von 2.0 bis 2.5 angemessen, für Praktika ein solcher von 1.0 bis 1.3.

Aufbau des Grundstudiums

7. Von den Vorlesungen und Übungen sollten etwa 70% der Stundenzahl den rein chemischen Fächern vorbehalten sein, von den Praktika mindestens 90%.

Recommandations au sujet des études de chimie en Suisse

Durée des études et charges des étudiants

1. Le programme normal des études de base, allant jusqu'au diplôme, devrait comprendre 8, au maximum 9 semestres.
2. Le programme de base se divise en une formation élémentaire de 5–6 semestres et une formation spécialisée de 2–3 semestres. Cette dernière peut mettre l'accent sur une seule des branches chimiques; elle peut comprendre un travail de diplôme. Cependant, le diplôme de chimiste ne devrait pas mentionner de spécialisation.
3. Il paraît utile d'attribuer une valeur indépendante à l'examen final de la formation élémentaire (examen propédeutique). Couronnée par un «diplôme de premier cycle», la formation élémentaire peut servir de base de départ pour des études dans d'autres directions (économie, administration, droit, etc.).
4. En règle générale, la charge horaire totale de l'étudiant pendant les études de base ne devrait pas dépasser 50 à 55 heures hebdomadaires, les heures pour travaux individuels (révision, préparation, rédaction de rapports) étant comprises dans ce nombre.
5. Les cours, exercices et travaux pratiques inscrits au programme (= temps de présence de l'étudiant) devraient s'élever à environ 30 heures hebdomadaires, dont le 60% environ pour des travaux pratiques.
6. Pour les cours et exercices, un «facteur d'études» (= nombre d'heures total à compter par heure du programme) de 2.0 à 2.5 semble adéquat. Pour les laboratoires, ce facteur serait de 1.0 à 1.3.

Structure des études de base

7. Environ 70% du temps des cours et exercices et 90% du temps des travaux pratiques devraient être réservés aux branches chimiques.

8. Als Einführung in das Chemiestudium werden eine Vorlesung und ein Praktikum über allgemeine Chemie empfohlen (Dauer 1–2 Semester). In dieser Vorlesung sind die elementaren Prinzipien der gesamten Chemie zu berücksichtigen. Im Praktikum ist der Schwerpunkt nicht auf das Stoffliche, sondern auf das Methodische zu legen.
9. Die anschließenden Vorlesungen in den drei Richtungen Anorganische, Organische und Physikalische Chemie sollen parallel geführt werden und etwa gleichen Anteil an der Gesamtvorlesungszeit haben. Eine gegenseitige Absprache der Dozenten über den Inhalt ihrer Vorlesungen ist unerläßlich, um dem Studenten ein möglichst einheitliches und ausgewogenes Bild der Chemie zu vermitteln. Auch die Praktika sollen miteinander und mit den Vorlesungen zeitlich und inhaltlich koordiniert werden.
10. Die Biochemie gilt als ein Teil der Chemie. Sie sollte aber in der Elementarausbildung lediglich durch eine Vorlesung von etwa 4 Wochenstunden im 5. oder 6. Semester, ohne Praktikum, eingeführt werden. Diese Vorlesung sollte keine besonderen biologischen Kenntnisse voraussetzen.
11. Mathematik und Physik sind als obligatorisch zu betrachten.
    Die Mathematik-Vorlesungen und Übungen sollten insgesamt 12–15 Wochenstunden betragen (verteilt auf 2–3 Semester). Dabei ist zu beachten, daß die Mathematikausbildung auf die Bedürfnisse des Chemikers zugeschnitten wird (beispielsweise durch das Hinzuziehen von Chemiedozenten zum Unterricht über angewandte Probleme). Die Mathematikausbildung des Chemikers ist nach Möglichkeit von der Mathematikausbildung des Physikers zu trennen. Die Physik-Vorlesungen, inklusive Übungen, sollten insgesamt 8–10 Wochenstunden betragen (verteilt auf etwa 2 Semester). Das Physik-Praktikum ist auf einen Nachmittag pro Woche während eines Semesters zu beschränken, sofern es nicht in das physikalisch-chemische Praktikum eingebaut werden kann.

Prüfungen

12. Die Einhaltung eines straffen zeitlichen Rahmens erfordert eine kontinuierliche Kontrolle der geleisteten Arbeit. In diesem Sinne soll die Semesterleistung des Studenten am Ende eines jeden Semesters für jede Vorlesung mit einer Note bewertet werden.
13. Das Abschlußexamen der Elementarausbildung, das Vordiplom, umfaßt die drei Fächer Anorganische, Organische und Physikalische Chemie. Es wird empfohlen, daß die Prüfungen in den Fächern Allgemeine Chemie, Mathematik und Physik in einem vorhergehenden (1.) Vordiplom oder anhand von Semesterprüfungen (siehe Ziffer 12) abgelegt werden.
14. In der Diplomprüfung soll die Spezialisierung gebührend berücksichtigt werden.

Erfordernisse

15. Um eine erfolgreiche Durchführung des Unterrichts zu gewährleisten, soll eine genügende Anzahl von Assistenten beigezogen werden. Insbesondere braucht es für die Praktika im Durchschnitt einen Assistenten pro 10 Studenten.
16. Für das individuelle Studium (Bearbeitung der Übungen, Vorbereitung der Praktika) sollen dem Studenten in unmittelbarer Nähe der chemischen Laboratorien die notwendigen Arbeitsplätze zur Verfügung gestellt werden.

Der Präsident: Professor H. Dahn

8. Un cours et des travaux pratiques de *chimie générale* sont considérés comme la meilleure introduction aux études de chimie (durée 1–2 semestres). Ce cours devrait couvrir les principes de base de la chimie dans son ensemble. Pour les travaux pratiques de chimie générale, les aspects méthodiques sont plus importants que les aspects descriptifs.
9. Dans la formation élémentaire suivant le cours de chimie générale, les cours dans les trois directions: chimie minérale, organique et physique, devraient être suivis en parallèle et avec approximativement le même nombre d'heures. Il est indispensable que les professeurs s'entendent sur le contenu de leurs cours, afin de pouvoir offrir aux étudiants une image unitaire et pondérée de la chimie. Les travaux pratiques doivent également être coordonnés entre eux, et avec les cours, aussi bien en ce qui concerne leur contenu que leur distribution dans le programme d'étude.
10. La biochimie fait partie de la chimie. Cependant, dans la formation élémentaire, elle devrait être restreinte à un cours de 4 heures hebdomadaires au 5e ou 6e semestre, et sans travaux pratiques. Ce cours ne devrait pas exiger de connaissances particulières en biologie.
11. Les mathématiques et la physique doivent être considérées comme obligatoires.
    Pour les mathématiques, on recommande un total de 12 à 15 heures hebdomadaires réparties sur 2–3 semestres. Il est important que la formation en mathématiques soit adaptée aux besoins des chimistes (la participation à cet enseignement de professeurs ou de chargés de cours du département de chimie, et ceci sur des exemples d'application des mathématiques à la chimie, paraît souhaitable). Autant que possible, la formation en mathématiques des chimistes devrait être séparée de celle des physiciens.
    Les cours et exercices de physique devraient compter 8–10 heures hebdomadaires réparties sur deux semestres environ. Les travaux pratiques de physique devraient se limiter à un après-midi hebdomadaire pendant un semestre, ou mieux encore être incorporés dans les travaux pratiques de chimie physique.

Examens

12. Le programme des études étant strictement limité dans le temps, le travail de l'étudiant doit être continuellement contrôlé. Dans ce sens, il est recommandé d'apprécier, au moyen d'une note, le travail de l'étudiant pour chaque cours et chaque semestre.
13. L'examen propédeutique terminant la formation élémentaire comprend les trois branches suivantes: chimie minérale, chimie organique et chimie physique. Les examens de chimie générale, mathématiques et physique auraient lieu soit lors d'un (premier) examen propédeutique, soit lors des examens semestriels (voir chiffre 12).
14. Lors de l'examen final du diplôme, la spécialisation doit être prise en considération.

Besoins

15. Pour garantir le succès de l'enseignement, un nombre suffisant d'assistants est indispensable. Pour les travaux pratiques, en particulier, on comptera en moyenne un assistant pour 10 étudiants.
16. Pour les études individuelles (solution des exercices, préparation des travaux pratiques, etc.), l'étudiant doit trouver des places de travail à proximité immédiate des laboratoires.

Le président: Professeur H. Dahn

regl. Chimia 24, 237 ff (1970)

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Internationales Symposium über Biopolymere und 50-Jahr-Feier des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in Bern, 27. bis 29. August 1970: ein vorläufiges Programm liegt diesem Heft bei.

Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Der Vorstand hat beschlossen, künftig jährlich aus den Mitteln des Buser-Fonds einen Preis in der Höhe von 4000 Franken für eine hervorragende Arbeit auf einem Gebiet der Chemie, das zuvor vom Vorstand des Verbandes bestimmt wird, zu erteilen. Der Preis soll erstmals anläßlich der Feier zum fünfzigjährigen Bestehen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 28./29. August 1970 in Bern für eine Arbeit aus dem Gebiet der

Analytischen Chemie

verliehen werden. Nähere Einzelheiten sind in *Chimia 24* (1970) 84 und 117 erschienen. Auskunft erteilt der Vorsitzende der begutachtenden Kommission, Prof. Dr. W. Simon, Eidgenössische Technische Hochschule, Laboratorium für Organische Chemie, Universitätstraße 6/8, 8006 Zürich.

Wirtschaft

Spanien. Das spanische Handelsministerium hat am 15. Januar 1970 gewisse Zollermäßigungen, gültig bis zum 31. März 1970, verfügt. Es handelt sich dabei um folgende Tarifpositionen:

Ex 32.05 A: *Farbstoffe,* mit einem cif-Warenwert per kg von Ptas 200.– bis Ptas 300.–: Reduktion des normalen Zollansatzes um 25%. cif-Warenwert per kg von über Ptas 300.–: Reduktion des normalen Zollansatzes um 50%.

Ferner werden noch die nachstehenden Positionen miteinbezogen: Ex 28.30 A-2, 29.02 A-9, 29.04 B-1, 29.04 B-3, 29.06 A-1, 29.14 D, 29.30 A, Ex 38.11 B-2, 38.19 E-1, 38.19 E-2 (indessen ist die Frist für die beiden letzteren auf den 23. März 1970 beschränkt).

Chile. Im *Diaro Official* vom 28. Januar 1970 wurde eine Liste der Erzeugnisse veröffentlicht, die neu in die Importfreiliste aufgenommen worden sind. Es handelt sich unter anderem um Chemikalien, Antibiotika, Explosiv-, Plastik- und Kunststoffe.

Sambia. Am 1. Januar 1970 haben die Behörden von Sambia den Zolltarif, der bisher auf einem numerischen System der ehemaligen Föderation Rhodesien und Nyassaland gegliedert war, auf die Brüsseler Nomenklatur umgestellt.

Saudi-Arabien. Auf sämtliche importierte Insektizide für die Landwirtschaft müssen in Zukunft auf Verpackungen und Behältern folgende Kennzeichnungen angebracht werden:

1. Den Vermerk «agricultural Insecticides».
2. Die Handelsmarke.
3. Die aktiven Bestandteile des Mittels.
4. Verwendungszweck und Möglichkeiten.
5. Vorsichtsmaßnahme zum Schutze der öffentlichen Gesundheit mit Angabe der Karenzzeit, die zwischen der Anwendung des Mittels und der Ernte einzuhalten ist.
6. Herstellungsdatum und Datum, bis zu welchem das Mittel wirksam ist.
7. Nettogewicht der Bestandteile.

Schweizerische chemische Industrie

Einfuhr / Ausfuhr

Die gesamtschweizerische Einfuhr/Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Industriezweige im Monat Januar 1970, verglichen mit Januar des Vorjahres

Warengruppen	Beträge in 1000 Fr. Einfuhr Januar 1970	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Januar 1969	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Ausfuhr Januar 1970	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Januar 1969	Anteil in % der Gesamtausfuhr
Maschinen und Apparate	192 197	9,6	152 127	9,4	331 583	22,3	266 461	20,1
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	101 111	5,1	83 534	5,1	83 352	5,6	80 423	6,1
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	42 032	2,1	33 960	2,1	66 379	4,5	54 460	4,1
Diverse Fahrzeuge	164 812	8,3	143 717	8,8	9 671	0,6	9 419	0,7
Diverse Metalle	304 414	15,3	199 608	12,3	96 070	6,4	78 343	5,9
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	63 481	3,2	53 554	3,3	44 353	3,0	67 568	5,1
Uhren	10 342	0,5	8 202	0,5	150 932	10,1	127 664	9,6
Chemische Erzeugnisse	**237 570**	**11,9**	**202 465**	**12,4**	**359 302**	**24,1**	**327 518**	**24,7**
Textilien (ohne Position 5910.01)	192 294	9,6	165 828	10,2	144 036	9,7	136 900	10,3
Übrige Warengruppen	684 513	34,4	584 228	35,9	204 595	13,7	177 839	13,4
	1 992 766	100,0	1 627 223	100,0	1 490 273	100,0	1 326 595	100,0
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 22,5		+ 10,4		+ 12,3		+ 9,6	

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Januar 1970, verglichen mit Januar des Vorjahres, folgende Einfuhren/Ausfuhren zu verzeichnen:

Warenbezeichnung	Kapitel	Beträge in 1000 Fr. Einfuhr Januar 1970	Einfuhr Januar 1969	Ausfuhr Januar 1970	Ausfuhr Januar 1969
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	20 501	23 090	5 126	4 948
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	86 819	66 905	129 791	115 016
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	14 595	14 741	68 954	69 185
Chemische Düngmittel	*31a*	5 094	5 183	14	273
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemitte; Kitte; Tinten	*32*	15 231	12 944	70 755	67 098
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	9 520	6 664	17 816	14 573
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und schmiermittel, künstliche und zubereitet Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	5 501	5 691	8 476	6 987
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	2 477	2 125	763	760
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetallegierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	356	386	1 196	208
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	*37c*	848	531	143	53
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	11 931	14 886	32 015	26 912
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	45 934	34 635	18 988	17 420
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div. *e*	18 763	14 684	5 265	4 085
Total		237 570	202 465	359 302	327 518
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+17,3	+22,7	+9,7	+22,0

Zur Beachtung: Die Ergebnisse der Monatsstatistik, die noch Abänderungen erfahren können, sind als provisorisch zu betrachten. Die Ergebnisse der Jahresstatistik sind indessen endgültig.

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. – *17* 1702.18. – *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, 2707.32, 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

Bücherbesprechungen

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Biochemie der Ernährung. Von K. Lang. 2., erweiterte und völlig neubearbeitete Auflage. XVI + 694 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1970. Gebunden DM 180,–.

Koagulation und Stabilität disperser Systeme. Von H. Sonntag und K. Strenge. 173 Seiten. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970. Gebunden MDN 30,80.

Periodate Oxydation of Diol and other Functional Groups. Analytical and Structural Applications. Von G. Dryhurst. Monographs in Organic Functional Group Analysis, herausgegeben von R. Belcher und D.M.W. Anderson, Vol. 2. XII + 191 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1970. Gebunden 70 s.

Concepts and Models of Biomathematics. Simulation Techniques and Methods. Herausgegeben von F. Heinmets. XIV + 287 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden $ 16.75.

Chemische Spektralanalyse (Seith/Ruthardt). Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Band I. 6., ergänzte Auflage von W. Rollwagen. XII + 185 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Gebunden DM 48,–.

Alkaline Storage Batteries. Von S.U. Falk und A.J. Salkind. The Electrochemical Society Series. XVI + 656 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1970. Gebunden 305 s.

Reviews in Macromolecular Chemistry, Vol. 4. Herausgegeben von G.B. Butler und K.F. O'Driscoll. VIII + 419 Seiten. Verlag Dekker, New York 1970. Gebunden $ 17.50.

Ancillary Techniques of Gas Chromatography. Edited by L.S. Ettre and W.H. McFadden. X + 395 pages. Wiley-Interscience, New York/London 1970. Bound 165 s.

Partners in Sciences. Letters of James Watt and Joseph Black. Edited with Introduction and Notes by E. Robinson and D. McKie. XVI + 502 pages. Harvard University Press, Cambridge/Massachusetts 1970. Cloth Bound $ 12.50.

Advances in Radiation Chemistry, Vol. 1. Edited by M. Burton and J.L. Magee. XII + 401 pages. Wiley-Interscience, New York/London 1970. Cloth Bound 155 s.

Reagents for Organic Synthesis, Vol. 2. By Mary Fieser and L.F. Fieser. 538 pages. Wiley-Interscience, New York/London 1970. Bound 160 s.

Photochemistry, Vol. 1. A review of the literature to June, 1969, compiled by D. Bryce-Smith, A. Gilbert, W.M. Horspool, and D. Phillips. Specialist Periodical Reports. 458 pages. The Chemical Society, London 1970. Cloth Bound £6 0 s (Fellows of the Chemical Society £4 0 s).

Organophosphorus Chemistry, Vol. 1. A review of literature to June, 1969, compiled by S. Trippett, R.S. Davidson, D.W. Hutchinson, R. Keat, R.A. Shaw, and J.C. Tebby. Specialist Periodical Reports. 322 pages. The Chemical Society, London 1970. Cloth Bound £4 0 s (Fellows of the Chemical Society £2 10 s).

Fortschritte der chemischen Forschung. Herausgegeben von A. Davison, M.J.S. Dewar, K. Hafner, E. Heilbronner, U. Hofmann, K. Niedenzu, Kl. Schäfer und G. Wittig. Schriftleitung: F. Boschke. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Band 13, Heft 2: *Photochemistry.* 224 Seiten. Broschiert DM 59,–. Band 13 Heft 3/4: *Angewandte Physikalische Chemie.* 249 Seiten. Broschiert DM 68,–.

Catalysis Reviews, Vol. 3. Herausgegeben von H. Heinemann. VIII + 281 Seiten. Verlag Dekker, New York 1970. Gebunden £ 17.50.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Cibanonbrillantrot G* ist ein neuer Küpenfarbstoff, der auf nativen Celluslosefasern ein lebhaftes, blaustichiges Rot färbt, auf regenerierten dagegen ein deutlich gelbstichigeres. In Kombinationen mit Cibanonbrillantorange 3 R oder -brillantrot 4 G werden naphtholähnliche Nuancen erzielt. Cibanonbrillantrot G ist ein CII-Färber und läßt sich neben den üblichen Auszieh- auch in Pad-Jig- oder Pad-Steam-Verfahren applizieren. Verküpbarkeit, Egalisierverhalten und Oxydierbarkeit sind gut. Die Licht- und Allgemeinechtheiten sind gut bis sehr gut. Der Farbstoff kommt in einer festen (md) und einer flüssigen (md fl) Form in den Handel.

® *Cibanonbrillantgelb G md und md fl* ist ein neuer, lichtechter, grünstichig-gelber Küpenfarbstoff der CIBA. Neben der hohen Lichtweist das neue Produkt auch sehr gute Allgemeinechtheiten auf und eignet sich zum Färben nativer und regenerierter Cellulosefasern. Cibanonbrillantgelb G ist ein CII-Färber, kann jedoch auch nach CI oder CIII gefärbt werden; er läßt sich in kurzer wie in langer Flotte verküpen und mit den üblichen Oxydationsmitteln ohne Nuancenabweichung oxydieren. Der Farbstoff ist für die Applikation nach Pad-Jig- und Pad-Steam-Verfahren sehr gut geeignet. Cibanonbrillantgelb G kommt in einer festen (md) und einer flüssigen (md fl) Form in den Handel.

® *Cibanonbrillantorange 3R* ist ein neues, brillantes, rotstichiges Orange für die Küpenfärberei und -druckerei. Vor allem in Kombinationen mit Cibanonbrillantrot 4G und -brillantrot G gestattet der neue Farbstoff die Imitation naphtholähnlicher Rotnuancen. Cibanonbrillantorange 3 R ist ein CI-Färber und besitzt, bei Zusatz von Albatex OR, ein gutes Egalisiervermögen, vor allem bei höheren Färbetemperaturen. Der Farbstoff ist rasch oxydierend, ohne Nuancenabweichung in den verschiedenen üblichen Oxydationsmedien. Licht- und Allgemeinechtheiten sind sehr gut und genügen für Wasch-, Dekorations- und Allwetterartikel. Im Druck eignet sich Cibanonbrillantorange 3 R für alle Druckverfahren, einschließlich Buntätzen auf substantiven und Naphtholfärbungen sowie Buntreserven unter Anilinschwarz. Cibanonbrillantorange 3 R kommt in fester (md) und flüssiger (md fl) Form sowie als Mikroteig (mtg) für den Druck in den Handel.

® *Cibanonbrillantrot 4G* ist ein neues gelbstichiges Rot in der Reihe der Küpenfarbstoffe der CIBA, das mit Gelb- oder Orange-Komponenten lebhafte Scharlachtöne liefert. Das Produkt weist sehr gute Licht- und Allgemeinechtheiten auf und eignet sich zum Einsatz auf Wasch- und Innendekorationsartikeln aus nativer oder regenerierter Cellulose sowie Mischsubstraten aus Polyester- und Cellulosefasern für das Permanent-Press-Verfahren. Cibanonbrillantrot 4 G ist ein CII-Färber, kann jedoch auch nach dem CI-Verfahren appliziert werden. Ferner ist der Farbstoff zum Einsatz nach dem Pad-Jig- oder Pad-Steam-Verfahren geeignet. Hervorzuheben ist das rasche Verküpen, sowohl in langer als auch in kurzer Flotte, das gute Egalisiervermögen und das schnelle Oxydieren ohne Nuancenabweichung zwischen den einzelnen Verfahren. Cibanonbrillantrot 4G wird in einer festen (md) und einer flüssigen (md fl) sowie für den Druck in einer Mikroteig-Handelsform (mtg) angeboten. Im Druck kann der Farbstoff sowohl nach dem Pottasche- wie nach dem Zweiphasen-Verfahren eingesetzt werden.

New Cary CD Spectropolarimeter Offers Precise Measurement of Circular Dichroism at a Price Below $30K

A new recording spectropolarimeter, designed specifically to measure circular dichroism (CD), has been announced by Cary Instruments, a subsidiary of Varian Associates.

The instrument, named the Cary 61, is a research-grade unit offered at a price considerably below its forerunners.

According to NORMAN MITCHELL, Cary product line manager, the 61 design "eliminates the optical rotatory dispersions (ORD) measuring capability offered with predecessors and results in a high performance CD-only unit which costs less than $30K. Earlier combination instruments of this type cost between $35,000 and 40,000."

MITCHELL went on to state that the trend over the past years among life scientists has been to use the CD technique considerably more than the ORD technique. While both CD and ORD measurements are valuable in stereochemistry and molecular conformation studies, CD data are generally easier to interpret.

An all solid-state instrument, the Cary 61 incorporates several new and improved features. Important ones among these are:

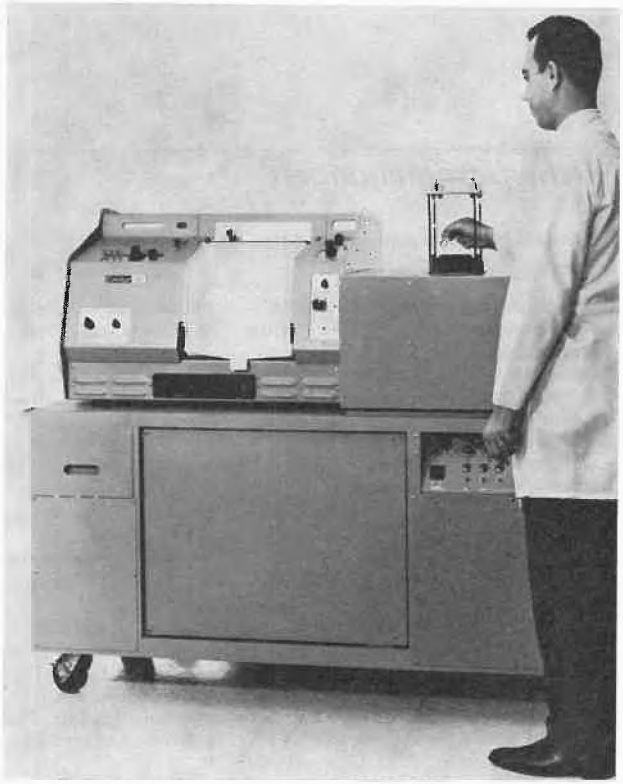
- Circular dichroism only, with difference CD capability. This means the Cary 61 has a specific design for CD measurement that offers high sensitivity at lower cost, plus a readily installed accessory for unique folded-beam difference measurements, a technique which Cary pioneered.
- Large sample compartment. Sample space of 30 × 31 × 35 cm allows use of specialized equipment such as superconducting magnets for MCD work, cryogenic equipment, or other bulky sample handling equipment.
- Unique slit multiplier. This allows the operator to rapidly modify the monochromator slit program to achieve either high or low resolution conditions.
- Solid state electronic design. Plug-in printed circuit boards with solid state components offer unprecedented reliability an dease of maintenance.
- Dynode voltage recording. This enables absorption properties to be derived by recording photomultiplier voltage on the instrument's strip chart recorder.

Performance of the new Cary 61 approaches theoretical limits of sensitivity, the company said. At 400 nm, 4-nm spectralbandwidth and 30-second period, the recorder rms noise is less than $3 \cdot 10^{-4}$ degrees (about $10^{-5} \Delta$ abs). Wide wavelength range of the instrument is 185 to 800 nm, with eight ranges covering from 0.01 to 2.0 degrees ellipticity full scale. Coupled scan and chart drive with a variety of controls enables users to achieve optimum performance and spectral presentation for any given sample analysis.

The Cary 61 is able, the firm said, to measure very dilute samples, especially in fields such as biochemistry where available samples can be a limitation, and in cases where the sample exhibits very low optical activity relative to its absorption.

Low stray light characteristics, critical to good performance in regions of high absorption, allow the 61 to record reliable measurements throughout the wavelength range.

The instrument can also fit into an on-line, automated computer system configuration, the firm added, where analyses and readouts are performed and data collected totally by direction of a central processing unit.



The new Cary 61 Recording CD Spectropolarimeter is priced at less than $30,000 f.o.b. Monrovia, and deliveries are scheduled for early summer. Product inquiries (literature available): Mr. S. C. DANFORTH, Cary Instruments, 2724 South Peck Road, Monrovia (California) 91016.

® = Registrierte Marke.

CHIMIA Volumen 24 Fasc. 5-1970 Pag. 165–208

Stabile organische elektrisch-neutrale Lewis-Säuren*

Von F. J. Kunz, P. Margaretha und O. E. Polansky

Institut für Theoretische Chemie der Universität Wien und Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abteilung Strahlenchemie, Mülheim an der Ruhr

Summary

The electrically neutral organic Lewis acids described here are reversibly titrable by various bases. This property depends on their structure, characterized by a multiple C—C-bond polarized in one direction by two strong electron acceptor groups.

Knoevenagel condensation and related methods may be used for their synthesis.

The reaction with bases leads to the formation of an isolable adduct (anbadon[1]). The structure of the anbadons [$LB^{\ominus}$ in equ. (1)] is verified by means of UV and NMR spectroscopy as well as by preparative methods.

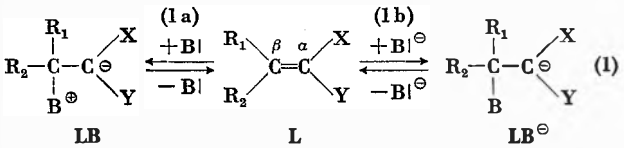
Using electrochemical methods and bases $B^{\ominus}$ corresponding to the solvents HB the virtual acidity constants $K'_L = K_L \cdot I_{HB}$ are measured (K_L is the true acidity constant, I_{HB} the ion product of the solvent). The pK'_L values of a number of compounds measured by different methods in different solvents are summarized in table 1. The comparison to the pK values of Broenstedt acids (table 2) and their solvent dependence (fig. 3) is given as well. The competition between Lewis acid and Broenstedt acid behaviour arising in certain structures is discussed.

The pK'_L values correlate well with σ^+ Hammett constants as well as with theoretical magnitudes (ΔE_π) derived by HMO.

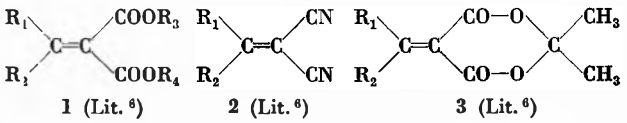
Such Lewis acids undergo the following typical reactions discussed briefly: Michael addition, retro Knoevenagel reaction, reaction with diazoalkanes, Diels-Alder additions. Some catalytic effects of Lewis acids have been proved. Finally the photochemical behaviour is reviewed briefly.

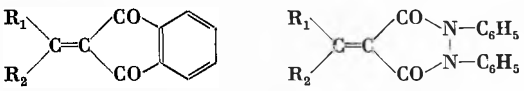
I. Einleitung

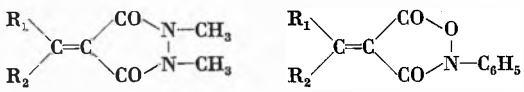
Verbindungen mit Lewis-Säure-Eigenschaften sind in der organischen Chemie nicht selten, stellt doch jedes Carboniumion auf Grund seiner Elektronenlücke eine Lewis-Säure dar. Wenn hier von organischen Lewis-Säuren gesprochen wird, soll sich der Begriff der Lewis-Säure-Eigenschaften aber nicht auf elektrophiles Verhalten schlechthin beziehen; als Lewis-Säuren sollen hier nur solche elektrisch-neutrale Verbindungen bezeichnet werden, welche mit Basen zwitterionische oder anionische Addukte bilden. Diese Addukte, für welche die von Bjerrum[1] eingeführte Bezeichnung «Anbadon» wieder zu benutzen vorgeschlagen wurde[2], ergeben bei Protonenzugabe unter Abspaltung der Base die ursprünglich vorgelegene Verbindung (Lewis-Säure):

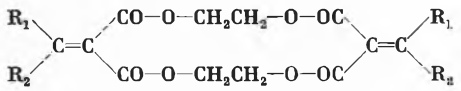


Verschiedene, strukturell verwandte Äthylenverbindungen des allgemeinen Typs L verhalten sich in der skizzierten Weise. Sie besitzen in der Regel keine aciden Wasserstoffe, lassen sich aber mit Basen titrieren und aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern wieder regenerieren[3, 4, 5]. Einige Beispiele für derartige Lewis-Säuren geben die Formeln **1** bis **8**.


1 (Lit.[6]) **2** (Lit.[6]) **3** (Lit.[6])


4 (Lit.[6]) **5** (Lit.[6])

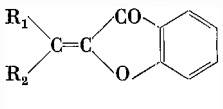

6 (Lit.[7]) **7** (Lit.[8])


8 (Lit.[9])

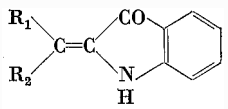
Mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen wurde ein allgemeines Bauprinzip für derartige organische elektrisch-neutrale Lewis-Säuren abgeleitet[5, 10]: Sie müssen eine gut polarisierbare Bindung sowie stark nach einer Richtung polarisierende Substituenten (X, Y) enthalten. Eine detailliertere Überlegung zeigt, daß als polarisierbare Bindung Doppelbindungen im allgemeinen besser als Dreifachbindungen geeignet sind. Systeme vom Typ L zeigen dann besonders ausgeprägte Lewis-Säure-Eigenschaften, wenn X und Y elektronenanziehende Reste darstellen, welche durch koplanare Lage zur olefinischen Doppelbindung deren π-Elektronen optimal delokalisieren (— M-Effekt); so sind z. B. die Methylenmeldrumsäuren **3**, in denen die $=C(COO-)_2$-

* Eingegangen am 13. Januar 1970. Nach einem Vortrag, der am 23. Januar 1969 vor der Basler Chemischen Gesellschaft vom letztgenannten Autor (O. E. P.) gehalten wurde.

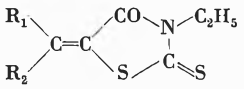
Gruppierung nahezu koplanar ist, stärkere Lewis-Säuren als die entsprechenden Methylenmalonester **1**, in welchen eine Esterfunktion fast vollständig entkoppelt sein dürfte[6]. R_1 und R_2 sind Gruppen, welche in der Regel keine oder nur eine geringe Akzeptor- oder Donatorwirkung ausüben*. Durch die so bewirkte starke Polarisierung der C=C-Bindung erhält das β-C-Atom eine positive Partialladung; am α-C-Atom tritt eine negative Ladung auf, die um so geringer ist, je mehr Zentren die Reste X und Y enthalten und je elektronegativer diese Zentren sind. Ist einer der Reste X, Y eine Gruppe mit +M-Effekt, so erfolgt die Polarisierung der olefinischen Doppelbindung genau umgekehrt; übereinstimmend damit zeigen Verbindungen der Typen **9**, **10** und **11** keine ausgeprägten Lewis-Säure-Eigenschaften[6].



9 (Lit.[11])



10 (Lit.[12])

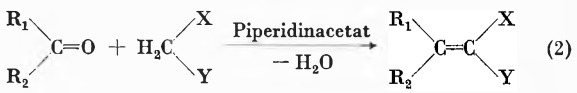


11 (Lit.[13])

II. Synthesen

1. Knoevenagel-Kondensation

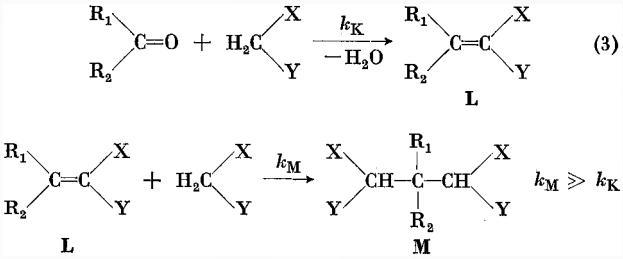
Die Darstellung von Verbindungen der Typen **1** bis **8** erfolgt im allgemeinen durch direkte Kondensation aus den Methylenkomponenten und den entsprechenden Carbonylkomponenten mittels eines Wasserabscheiders[7, 8, 9, 14] nach dem allgemeinen Schema



(2)

Diese Methode liefert ausgezeichnete Ergebnisse bei der Synthese von Verbindungen des Typs **L** aus Aldehyden (R_1 = H) und den entsprechenden Methylenverbindungen, wo R_2 einen aromatischen oder einen sekundären bzw. tertiären aliphatischen Rest darstellt. Sie versagt allerdings vollkommen bei der Umsetzung von geradkettigen aliphatischen Aldehyden mit Meldrumsäure: anstelle der erwarteten Kondensationsprodukte des Typs **3** (R_1 = H, R_2 = *n*-Alkyl) erhält man nur harzige, polymere Substanzen. Wendet man in diesem Fall die Methode von W. Freiesleben[15] mit Piperidin als Katalysator an, so kann man auch hier nicht die gewünschte organische Lewis-Säure isolieren, sondern erhält stets deren Michael-Additionsprodukt (**M**, R_1 = H), dessen Bildung folgendermaßen verstanden werden kann:

* Substituenten mit starkem induktiven Effekt (z. B. R_1 = H, R_2 = $CHCl_2$) verstärken ebenfalls den Lewis-Säure-Charakter[16a].

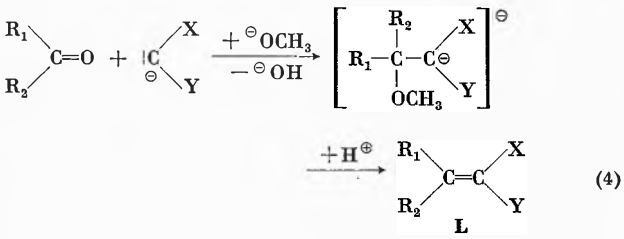


(3)

Versuche, durch Pyrolyse von **M** die gewünschte Lewis-Säure **L** zu gewinnen, waren bisher nur in einem einzigen Fall[18] erfolgreich.

2. Methylat-Salz-Methode

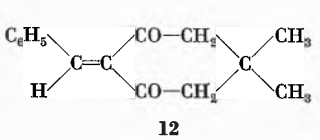
Um die Möglichkeit der Michael-Addition auszuschließen, kann man das Natriumsalz der Meldrumsäure in wasserfreiem Methanol bei Raumtemperatur mit den entsprechenden geradkettigen aliphatischen Aldehyden umsetzen



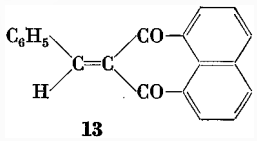
(4)

und erhält durch Zersetzung mit gasförmigem HCl in wasserfreiem Äther die gewünschte organische Lewis-Säure vom Typ **3** (R_1 = H, R_2 = *n*-Alkyl)[16].

Mit Hilfe der Methylat-Salz-Methode sollten auch jene starken Lewis-Säuren darstellbar sein, welche nach quantenchemischen Rechnungen[17] unter den Bedingungen der Knoevenagel-Kondensation besonders leicht mit der überschüssigen Methylenkomponente unter Michael-Addition reagieren. Von den nach Schuster[17] besonders starken Lewis-Säuren **12** und **13** wurde kürzlich **12** mittels der Methylat-Salz-Methode dargestellt[16a].



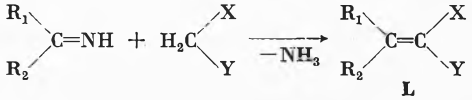
12



13

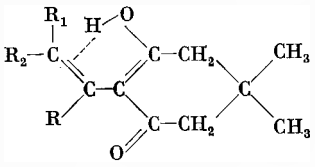
3. Imin-Methode

In Fällen, in denen die Reaktivität der Carbonylkomponente für die Knoevenagel-Reaktion nicht ausreicht, was man besonders bei Ketonen beobachtet, ist es zweckmäßig, die wesentlich reaktiveren freien Ketimine einzusetzen. Diese ergeben unter Ammoniakabspaltung die gewünschten Verbindungen **L** gemäß

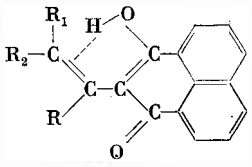


(5)

Umsetzungen dieser Art führen im Fall von Meldrumsäure bzw. Indandion-1,3 fast ausschließlich zu den Kondensationsprodukten der allgemeinen Strukturen **3** bzw. **4**, während die auf analoge Weise synthetisierten Derivate des Dimedons und des Perinaphthindandion-1,3 ausnahmslos in den Enolformen **14** bzw. **15** vorliegen[18]; letztere zeigen naturgemäß keine Lewis-Säure-Acidität mehr, sondern verhalten sich als Brönstedt-Säuren[18].



14

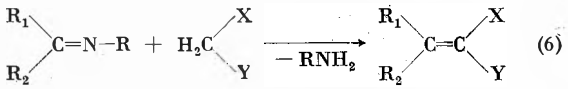


15

Wie in den allgemeinen Strukturformeln **14** und **15** bereits angedeutet ist, wird hier die Ausbildung der Enolform durch die Fixierung des hydroxylischen Protons über eine relativ starke intramolekulare π-Wasserstoffbrücke besonders begünstigt[19].

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß sich freie Ketimine, welche an dem der Iminogruppe benachbarten C-Atom keine Wasserstoffe besitzen, wie z. B. Benzophenonimin und Fluorenonimin, mit Dimedon und Perinaphthindandion-1,3 weder zu Verbindungen des allgemeinen Typs **L** noch zu Produkten, welche **14** und **15** analog sind, umsetzen lassen[19]; in beiden Fällen wurden bei der Umsetzung eine CO-Gruppe durch eine Enamin-Gruppierung ersetzt. Durch das Fehlen des γ-Wasserstoffs ist hier offensichtlich der Ausweg über die Bildung der Enolverbindungen unterbunden, und die Kondensation unterbleibt daher.

Während die freien Ketimine sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und Temperaturerhöhung sind[18], stellen die N-alkylierten Ketimine wesentlich einfacher zu handhabende Substanzen dar. Ihre Reaktivität reicht aus, um unter Aminabspaltung Verbindungen des allgemeinen Typs **L** herzustellen gemäß

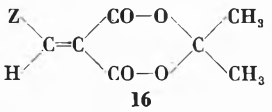


(6)

Diese Methode konnte mit Erfolg bei der Synthese von Verbindungen des Typs **4** ($R_1 = R_2 = CH_3$; $R_1 + R_2 = -(CH_2)_n-$ angewendet werden[20].

4. Weitere Methoden

Durch *Umsetzung von Orthoameisensäureestern* mit Meldrumsäure[21] erhält man Alkoxymethylenmeldrumsäuren des Typs **16** (Z = RO—),



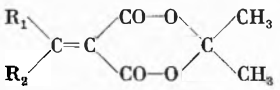
16

(Z = RO—, HO—, R′NH—; R bzw. R′ = Alkyl)

welche sich in weiterer Folge in Hydroxy- (**16**, Z = OH) bzw. Aminomethylenmeldrumsäuren (**16**, Z = R′NH—) umwandeln lassen[22]; diese Verbindungen besitzen auf Grund ihrer eigentümlichen Elektronenverteilung[22] keine Lewis-Säure-Eigenschaften.

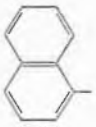
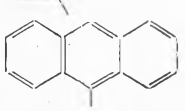
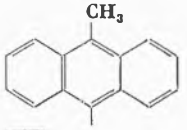
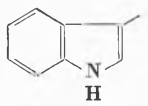
Bezüglich *Pyrolyse* der Verbindungen von Typ **M** siehe oben (Abschnitt II/2).

Zur Illustration sind in den Tabellen 1 a bis c verschiedene Verbindungen der Strukturen **2**, **3** und **4** in übersichtlicher Form zusammengefaßt.

Tabelle 1 a. Methylenverbindungen des Typs **3*** 

R_1	R_2	Fp (°C)	Lit.	pK'_L-Werte 80 Vol.-% MeOH	99 Vol.-% MeOH	Lit.
CH_3	CH_3	74,5–76	3, 4	8,8	–	23
H	CH_3	51–53	16	6,3	–	16
H	C_2H_5	38–41	16	6,0	–	16
H	*n*-C_3H_7	flüssig bei Zimmertemperatur	16	6,1	–	16
H	*i*-C_3H_7	75	14	6,3	8,2	5
H	CH_3CH_2>CH CH_3	33	14	–	8,7	5
H	$(CH_3)_3C$	64	14	5,1	7,3	5
$R_1 + R_2 = -(CH_2)_4-$		78–79	3, 4	8,6	–	23
$R_1 + R_2 = -(CH_2)_5-$		86–87	3, 4	8,7	–	23
$R_1 + R_2 = -(CH_2)_6-$		55	24	–	–	–
H		78	14	–	$8,5_5$	5
H	Ph	85	14	6,0	$7,9_5$	5
H	*p*-CH_3-ph	124	25	6,7	8,5	5

* Ph = C_6H_5—, ph = C_6H_4=

R_1	R_2	Fp (°C)	Lit.	pK'_L-Werte 80 Vol.-% MeOH	99 Vol.-% MeOH	Lit.
H	*m*-CH_3-ph	77,5	25	$6,1_5$	$8,0_5$	5
H	*o*-CH_3-ph	142	25	6,4	8,3	5
H	*p*-CH_3O-ph	126	14	7,3	9,2	5
H	*m*-CH_3O-ph	91–93	25	5,7	$7,8_5$	5
H	*o*-CH_3O-ph	100	14	7,1	$9,0_5$	5
H	*p*-HO-ph	195 (Z)	14	–	–	–
H	*m*-HO-ph	174	14	$6,0_5$	7,9	5
H	*p*-F-ph	139–141	26	–	–	–
H	*m*-F-ph	118–120	26	–	–	–
H	*o*-F-ph	140–141	26	–	–	–
H	*p*-Cl-ph	157	25	5,4	7,5	5
H	*m*-Cl-ph	110–112	25	4,9	$7,0_5$	5
H	*o*-Cl-ph	134,5	25	$5,1_5$	$7,1_5$	5
H	*p*-Br-ph	163	25	$5,3_5$	7,4	5
H	*m*-Br-ph	145 (Z)	25	$4,9_5$	$6,9_5$	5
H	*o*-Br-ph	135	25	$5,2_5$	7,3	5
H	*p*-J-ph	155–157	27	–	–	–
H	*m*-J-ph	122–124	27	–	–	–
H	*o*-J-ph	124–126	27	–	–	–
H	*p*-O_2N-ph	217 (Z)	14	4,0	$5,9_5$	5
H	*m*-O_2N-ph	140 (Z)	14	–	6,5	5
H	*o*-O_2N-ph	119	14	$5,2_5$	$7,5_5$	5
H	*p*-$(CH_3)_2N$-ph	175	14	10,1	11,3	5
H	*p*-CH_3CONH-ph	317 (Z)	25	–	–	–
H	3-CH_3O-4-HO-ph	128	14	–	–	–
H	*p*-CH_3SO_2-ph	168	28	–	–	–
H	Ph–CH=CH–	108	14	–	11,2	5
H		144	28	–	–	–
H		150	28	–	–	–
H		190	28	–	–	–
H		210	28	–	–	–
H		92	14	–	10,3	5
H		188	14	–	10,0	5
H		182 (Z)	14	–	–	–
H		127 (Z)	14	–	–	–
H		246 (Z)	14	–	–	–
H	Ferrocenyl	153	14	–	–	–
H	CH_3O	136–137	22	–	–	–
H	C_2H_5O	87–88,5	22	–	–	–
H	HO	95–96	22	–	–	–
H	H_2N	214–125	22	–	–	–
H	C_2H_5NH	116	22	–	–	–

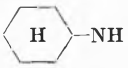
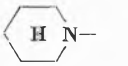
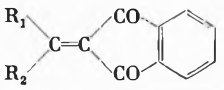
R_1	R_2	Fp (°C)	Lit.	pK'_L-Werte 80 Vol.-% MeOH	99 Vol.-% MeOH	Lit.
H		153–154,5	22	–	–	–
H		127–128	22	–	–	–
H	Ph–NH	157	22	–	–	–
H		124	22	–	–	–
H	2,4-$(O_2N)_2$-ph-NH–NH	188	22	–	–	–
Ph	C_2H_5	100–101,5	18	–	–	–
Ph	n-C_3H_7	93–94	18	–	–	–
Ph	i-C_3H_7	138,5–139	18	–	–	–
Ph	n-C_4H_9	108–109	18	–	–	–
Ph	Ph	201–202	18	–	–	–
$R_1 + R_2$ = Fluorenyl		156–158	18	–	–	–

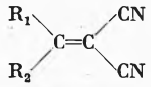
Tabelle 1b. Methylenverbindungen des Typs 4*

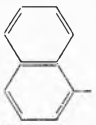


R_1	R_2	Fp (°C)	Lit.	pK'_L-Werte 80 Vol.-% MeOH	99 Vol.-% MeOH	Lit.
CH_3	CH_3	144–146	20	–	–	–
H	$(CH_3)_2CH$	55–57	29	–	–	–
$R_1 + R_2$ = $-(CH_2)_4-$		176–178	20	–	–	–
$R_1 + R_2$ = $-(CH_2)_5-$		101–103	20	–	–	–
$R_1 + R_2$ = $-(CH_2)_6-$		87–89	20	–	–	–
H	Ph	149–151	30	–	$10,5_5$	5
H	p-CH_3-ph	151	31	–	11,1	5
H	m-CH_3-ph	157	32 33	–	10,6	5
H	o-CH_3-ph	150–152	31	–	$10,6_5$	5
H	p-CH_3O-ph	155–156	30 33	–	–	–
H	m-CH_3O-ph	143	33	–	$10,4_5$	5
H	o-CH_3O-ph	167,5–168	33	–	–	–
H	p-HO-ph	239	34	–	–	–
H	m-HO-ph	222	34	–	$10,4_5$	5
H	p-Cl-ph	177–178	35	–	$10,0_6$	5
H	m-Cl-ph	178–179	35	–	$9,4_6$	5
H	o-Cl-ph	134,5	36	–	$9,7_5$	5
H	p-Br-ph	171–173	37	–	10,1	5
H	m-Br-ph	180–182	37	–	9,4	5
H	o-Br-ph	124,5–125,5	37	–	9,7	5
H	p-O_2N-ph	228–229	30	–	$8,6_5$	5
H	m-O_2N-ph	246–248	30	–	8,9	5
H	o-O_2N-ph	182–183	30	–	$9,8_5$	5
H	p-$(CH_3)_2N$-ph	199–200	30	–	–	–
H	3-CH_3O-4-HO-ph	212	30	–	–	–
H	Ph–CH=CH	150–151	34	–	–	–
H		203	34	–	–	–
H		177	38	–	–	–
Ph	C_2H_5	77,5–78,5	18	–	–	–
Ph	n-C_3H_7	99–100,5	18	–	–	–
Ph	i-C_3H_7	98–101	18	–	–	–
Ph	Ph	169	18	–	–	–
$R_1 + R_2$ = Fluorenyl		192	18	–	–	–

* Ph = C_6H_5-, ph = $C_6H_4=$

Tabelle 1c. Methylenverbindungen des Typs **2***



R_1	R_2	Fp (°C)	Lit.	pK'_L-Werte 80 Vol.-% MeOH	99 Vol.-% MeOH	Lit.
H	CH_3	77–78	39	–	–	–
H	$(CH_3)_2CH$	flüssig bei Zimmertemperatur	29	–	–	–
H	$(CH_3)_3C$	62–64	29	–	–	–
$R_1 + R_2 = -(CH_2)_5-$		173,5–174,5	40	–	–	–
H	Ph	84,5	41	–	–	–
H	*p*-CH_3-ph	128–130	42	–	–	–
H	*m*-CH_3-ph	133–134	43	–	–	–
H	*o*-CH_3-ph	104–106	43	–	–	–
H	*p*-CH_3O-ph	115	41	–	–	–
H	*o*-CH_3O-ph	84–85,5	40	–	–	–
H	*p*-HO-ph	188,5–189,5	40	–	–	–
H	*m*-HO-ph	151,5–153	43	–	–	–
H	*p*-Cl-ph	162–163	43	–	–	–
H	*m*-Cl-ph	116–117	43	–	–	–
H	*o*-Cl-ph	95–96	40	–	–	–
H	*p*-Br-ph	163	42	–	–	–
H	*m*-Br-ph	109,5–110	43	–	–	–
H	*o*-Br-ph	90–90,5	43	–	–	–
H	*m*-J-ph	107–108	43	–	–	–
H	*p*-O_2N-ph	159–160	43	–	10,5	5
H	*m*-O_2N-ph	104,5–105	40	–	–	–
H	*o*-O_2N-ph	137,5–138	44	–	–	–
H	*p*-$(CH_3)_2N$-ph	179–180	45	–	–	–
H	3-CH_3O-4-HO-ph	133,5–134,5	40	–	–	–
H	Ph–CH=CH–	128	46	–	–	–
H		170–171,5	43	–	–	–
H		72,5–73	40	–	–	–
H		95–96	43	–	–	–
Ph	C_2H_5	68	41	–	–	–
Ph	Ph	141	41	–	–	–
$R_1 + R_2$ = Fluorenyl		237,5	41	–	–	–

* Ph = C_6H_5–, ph = C_6H_4=

III. Die Lewis-Säure-Reaktion (Basenangriff am β-C-Atom)

Um das β-C-Atom der Lewis-Säuren **L** als Angriffspunkt der Base bei der Lewis-Säure-Reaktion nachzuweisen, wurden u.a. die UV-Spektren einer Reihe substituierter Methylenmeldrumsäuren des Typs **3** besonders eingehend untersucht[6]. In neutralem, absolutem Methanol zeigen die Verbindungen ein charakteristisches, individuelles Spektrum, welches dem Gesamtmolekül als Chromophor zugeschrieben werden muß. Das in absoluten Methylatlösungen erhaltene Spektrum läßt sich hingegen als eine Überlagerung der Spektren von Meldrumsäureanion (welches durch den Alkylsubstituenten nur wenig bathochrom verschoben ist) und den Absorptionsbanden der Restsysteme R_1 und R_2 interpretieren. Am Beispiel der *p*-Dimethylaminobenzylidenmeldrumsäure (**3**; R_1 = H, R_2 = *p*-$(CH_3)_2N$-ph-) läßt sich die Superposition der UV-Absorptionsbanden von Dimethylanilin und Meldrumsäureanion im Lewis-Säure-Basen-Addukt besonders gut erkennen[6]: unter 30000 cm^{-1} tritt in alkalischem Milieu keine nennenswerte Absorption auf, während in neutralem Milieu die *p*-Dimethylaminobenzylidenmeldrumsäure bei 22000 cm^{-1} ein Hauptmaximum besitzt (Abb. 1).

Auch die magnetische Kernresonanz ist zum Nachweis der Lewis-Säure-Basen-Reaktion sehr gut geeignet. Während bei Verbindungen des Typs **3** (R_1 = H) in CD_3OD, CCl_4 oder $CDCl_3$ das Signal des olefinischen Protons ($H = R_1$) bei δ = 7 bis 9 ppm auftritt, verschwindet dieses Signal in alkalischem CD_3OD; statt dessen tritt ein Signal bei δ = 3,8 bis 5,5 ppm auf[5], was dem Absorptionsbereich analoger Protonen in aliphatischen Äthern entspricht.

Bei Verbindungen, die besonders starke Lewis-Säure-Eigenschaften aufweisen, wie z.B. 2,2-Dichloräthyliden-

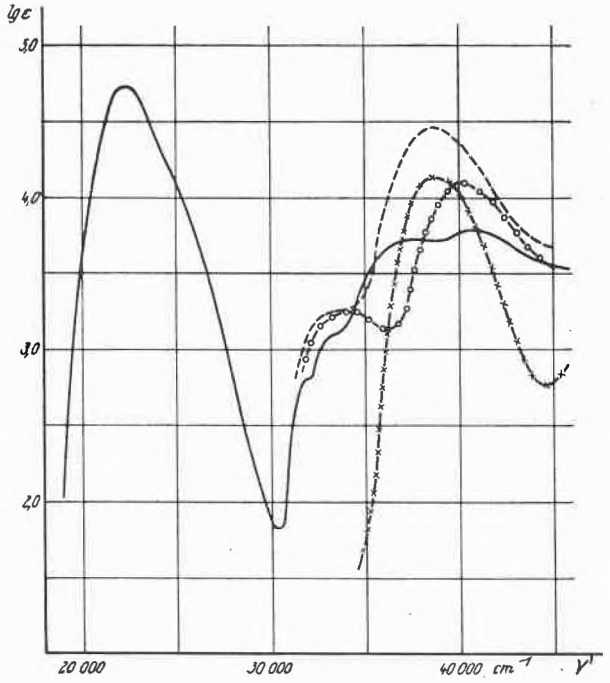


Abb. 1. UV-Absorptionsspektrum der *p*-Dimethylaminobenzylidenmeldrumsäure in neutralem und alkalischem Methanol[5,6]

———— *p*-Dimethylaminobenzylidenmeldrumsäure (Neutralform)
– – – – – – *p*-Dimethylaminobenzylidenmeldrumsäure (Methoxyd-Additionsprodukt)
-o-o-o-o- Dimethylanilin
-x-x-x-x- Meldrumsäureanion

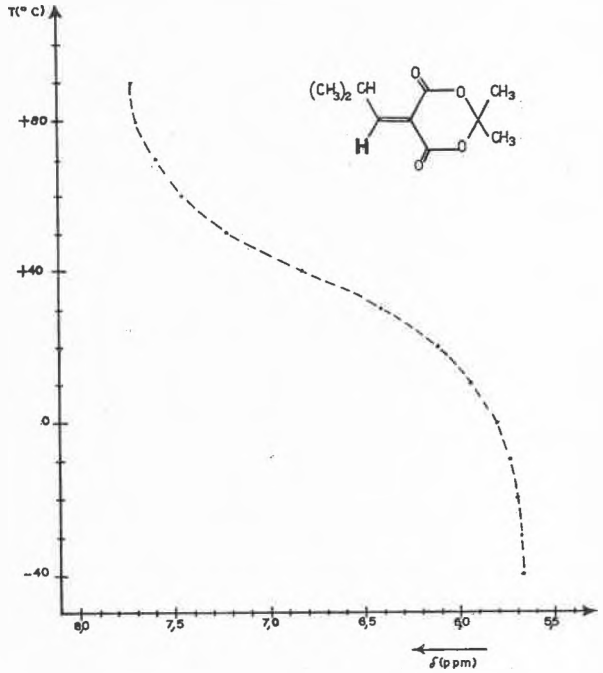
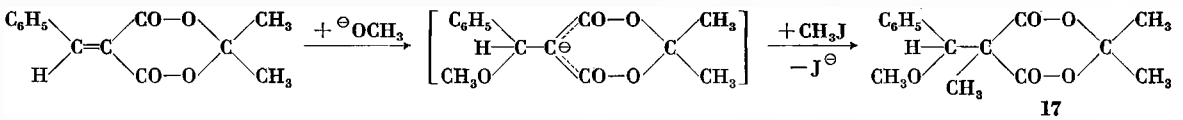


Abb. 2 Chemische Verschiebung des olefinischen Protons von Isobutylidenmeldrumsäure (**3**, R_1 = H, R_2 = *i*-Propyl) in Pyridin

meldrumsäure (**3**, $R_1 = CHCl_2$, R_2 = H) oder *p*-Chlorbenzylidendimedon (**12**, $R_1 = p$-Cl–C_6H_4–, R_2 = H), läßt sich die Lewis-Säure-Reaktion (Gl. 1) schon mit neutralem Methanol als Base beobachten[16a, 46a]. Kernresonanzspektren dieser Verbindungen zeigen also schon in neutralem CD_3OD eine Verlagerung des Absorptionssignals des olefinischen Protons zu höherem Feld.

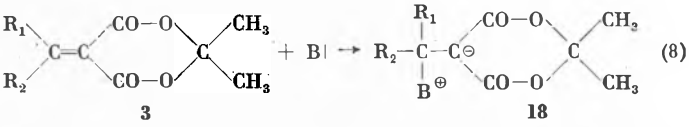
Die Temperaturabhängigkeit der Lewis-Säure-Basen-Reaktion liefert ebenfalls einen Beweis für den Basenangriff am β-C-Atom: Das Signal des olefinischen Protons organischer Lewis-Säuren (**L**: R_1 = H) in basischen Lösungsmitteln verschiebt sich mit abnehmender Temperatur zu höherem Feld[47]. Die Tatsache, daß dieses Proton stets nur zu einem einzigen Signal Anlaß gibt, weist darauf hin, daß die Lewis-Säure-Basen-Reaktion rascher als die Kernspinrelaxation abläuft (siehe auch Kapitel IV).

Schließlich kann auch mittels präparativer Methoden das β-C-Atom als Zentrum des Basenangriffes nachgewiesen werden. Das Addukt aus Benzylidenmeldrumsäure (**3**; R_1 = H, R_2 = Phenyl) und Na-Methylat konnte isoliert und mit Methyljodid zum Substitutionsprodukt **17** umgesetzt werden[3]:



17 (7)

Einen weiteren Beweis dieser Art liefert die Präparation der Anbadone **18** aus organischen Lewis-Säuren und tertiären Phosphinen bzw. zyklischen tertiären Aminen[2]:



3 **18** (8)

[B] = (n-C_4H_9)$_3$P, Chinuklidin, u. a. m.]

Eine einwandfreie Strukturzuordnung dieser Anbadone konnte anhand des erhobenen Spektrenmaterials getroffen werden: im NMR-Spektrum ($CDCl_3$) verschwindet das Signal des olefinischen Protons der organischen Lewis-Säure, während im IR-Spektrum anstelle der Bande für die C=O-Valenzschwingung der Lewis-Säure die charakteristische breite Absorptionsbande des Meldrumsäureanions bei etwa 1600 cm^{-1} auftritt; die UV-Spektren sind mit denen der Lewis-Säure-Basen-Addukte in alkalischem Methanol identisch[2].

IV. Messung der Aciditätskonstanten und Vergleich der Säurestärken

Der Neutralisationsreaktion einer Lewis-Säure L mit der dem Lösungsmittel korrespondierenden Base $B^{\ominus}$ (vgl. Gl. 1b) entspricht die Aciditätskonstante K_L

$$K_L = \frac{a_{(LB^{\ominus})}}{a_{(L)} \cdot a_{(B^{\ominus})}} \quad (9)$$

Sie kann durch *p*H-messende Verfahren nicht direkt bestimmt werden; der unmittelbaren Messung ist jedoch die scheinbare Aciditätskonstante K_L' zugänglich, welche definiert ist

$$K_L' = K_L \cdot I_{HB} = \frac{a_{(H^{\oplus})} \cdot a_{(LB^{\ominus})}}{a_{(L)}}, \quad (10)$$

wobei $I_{HB} = a_{(H^{\oplus})} \cdot a_{(B^{\ominus})}$ das Ionenprodukt des Lösungsmittels bedeutet.

Zur Bestimmung der Aciditätskonstanten wurden sowohl optische wie auch elektrochemische Methoden herangezogen[25]. Die optischen Methoden wurden in wasserfreiem und in wäßrigem Methanol angewandt: in wasserfreiem Methanol wurde nach der Methode von I. KOLTHOFF und L. GUSS[48] vorgegangen, bei der die Lewis-Säure, deren *p*K-Wert bestimmt werden soll, als Puffersubstanz dient. Es wird dabei das UV-Spektrum eines geeigneten Säure-Basen-Indikators (z. B. Bromphenolblau oder Bromkresolgrün) bei verschiedenen *p*H-Werten und bei variierenden Lewis-Säure-Konzentrationen aufgenommen. Auch in wäßrigem Methanol konnte durch Messung der Extinktion als Funktion der Zeit bei verschiedenen *p*H-Werten und Extrapolation auf den Extinktionswert zur Zeit $t = 0$ der pK_L'-Wert auf optischem Wege bestimmt werden.

Neben dieser Methode wurde hauptsächlich die potentiometrische Titration mit der Glaselektrode angewandt. Als Lösungsmittel dienten Wasser/Methanol-Mischungen verschiedener Konzentrationsverhältnisse, da im reinen Wasser die meisten der untersuchten Verbindungen eine zu geringe Löslichkeit aufwiesen. Zu berücksichtigen waren dabei der Einfluß von zwei Zersetzungsreaktionen, nämlich die hydrolytische Spaltung der C=C-Doppelbindung («Retro-Knoevenagel-Reaktion»), die in Kapitel V a ausführlicher besprochen werden soll und die nur bei wenigen Verbindungen des Typs **3** – wo R_1 = H und R_2 eine raumerfüllende Gruppe wie *t*-Butyl oder CCl_3 darstellt – auftretende Verseifung des Acylalringes (entsprechend X und Y). Diese Nebenreaktionen konnten durch geeignete Wahl der Titriergeschwindigkeit[25] weitgehendst ausgeschaltet werden. Zur Vermeidung der Hydrolyse wäre es am günstigsten, in möglichst hochkonzentriertem Methanol sehr rasch zu titrieren; dabei ist aber zu berücksichtigen, daß mit steigendem Methanolgehalt die Potentialeinstellung an der Glaselektrode immer langsamer erfolgt. Es wurde daher die optimale Titriergeschwindigkeit in 80 bzw. 99 Vol.-% Methanol durch Vorversuche mit Essigsäure ermittelt, nachdem gezeigt werden konnte, daß die Reaktion der Lewis-Säure L mit der korrespondierenden Base $B^{\ominus}$ mit der Geschwindigkeit protolytischer Reaktionen abläuft[25].

Zur Bestimmung des pK_L'-Wertes aus den Titrationskurven konnte mittels der Debye-Hückelschen Grenzbeziehung[49] die Gleichung $pK_L' = (pH)_{HÄP} + 0{,}076$ ermittelt werden[25]. Als Eichsubstanzen für die Elektrode dienten in 80 Vol.-% Methanol verschiedene Pufferlösungen, in 99 Vol.-% Methanol hingegen wurde vor und nach den Messungen die Titrationskurve von Salicylsäure aufgenommen, deren *p*K-Wert aus konduktometrischen Messungen bekannt ist[50].

Neben den Titrationen in 80 bzw. 99 Vol.-% Methanol wurden auch die pK_L'-Werte einiger Verbindungen in 9,1 Vol.-% Methanol bestimmt. Eine Auftragung der gemessenen Aciditätskonstanten gegen den Molenbruch von Methanol gestattet eine Extrapolation des pK_L'-Wertes auf reines Wasser.

Die auf diese Weise erhaltenen pK_L'-Werte zeigen, daß die untersuchten substituierten Methylenmeldrumsäuren des Typs **3** eine beträchtliche Acidität aufweisen[25]. Tabelle 2 zeigt in übersichtlicher Form die gemessenen pK_L'-Werte einiger Lewis-Säuren in absolutem Methanol und als Vergleich die *p*K-Werte einiger Carbonsäuren im gleichen Lösungsmittel.

Tabelle 3 bringt die Zusammenstellung der pK_L'-Werte einiger organischer Lewis-Säuren, welche die Abhängigkeit des pK_L' von drei Faktoren – nämlich Lösungsmittel, Rest R_2 und Substituenten X und Y – zeigen soll.

Um die verschiedenen Änderungen der Acidität einiger Verbindungsklassen bei Variation des Lösungsmittels zu vergleichen, sind die pK_L'-Werte von typischen Vertretern in Abb. 3 gegen den Molenbruch von Methanol–Wasser-Mischungen aufgetragen[51]. Der pK_s-Wert der Carbonsäuren ändert sich am stärksten, und zwar nimmt

Tabelle 2. pK_L'-Werte einiger Lewis-Säuren und *p*K-Werte einiger Carbonsäuren in absolutem Methanol

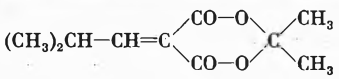
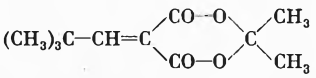
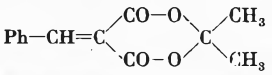
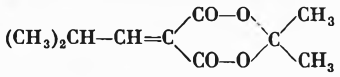
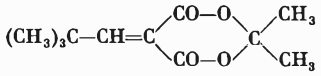
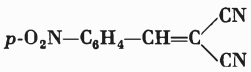
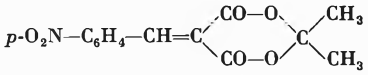
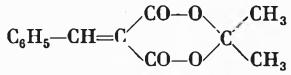
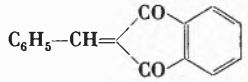
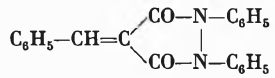
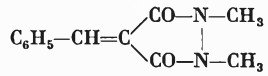
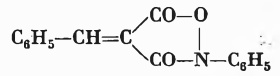
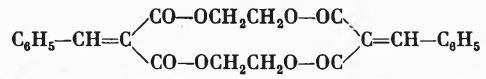
Verbindungen	pK_L'	Lit.	Verbindungen	*p*K	Lit.
	9,4	25	CH_3COOH	9,65	48
	8,4	25	*p*-O_2N-ph-COOH	8,4	48
	9,2	25	Ph—COOH	9,4	50

Tabelle 3. pK'_L-Werte einiger organischer Lewis-Säuren in Methanol/Wasser-Mischungen

Verbindung	pK'_L-Werte in 9,1% MeOH	80% MeOH	99% MeOH	Lit.
	5,6	6,3	8,2	25
	3,7	5,1	7,3	25
	–	–	10,5	5
	3,5	4,0	5,9	25
	5,4	6,0	7,95	25
	–	–	10,55	25
	–	–	8,37	6
	–	7,95	–	7
	–	7,0	–	8
	–	7,85	–	9

er mit steigendem Methanolgehalt zu. Im Falle der Aniliniumionen durchläuft die Kurve ein Minimum, während die Lewis-Säuren eine Art Mittelstellung einnehmen[51]. Diese Ergebnisse werden leicht interpretierbar, wenn man für die Lewis-Säure anstelle der direkt meßbaren pK'_L-Werte die Gleichgewichtskonstante K_L, welche der eigentlichen Lewis-Säure-Basen-Reaktion entspricht, betrachtet. Man erhält sie nach $pK_L = pK'_L + \log I_{HB}$, wobei I_{HB} wieder das Ionenprodukt des betreffenden Lösungsmittels darstellt[51].

Die pK'_L-Werte für organische Lewis-Säuren in Wasser wurden durch Extrapolation von $x_{CH_3OH} = 0{,}043$ auf reines Wasser erhalten[51]. Die sich daraus ergebenden pK_L-Werte sind in Tabelle 4 den pK_s-Werten einiger Brönstedt-Säuren[52] gegenübergestellt.

Es ergibt sich daraus, daß man die betrachteten Verbindungsklassen nach der Differenz der Logarithmen der Aciditätskonstanten in zwei Gruppen einteilen kann: die erste Gruppe umfaßt Verbindungen, bei deren Dissoziation die Zahl der elektrisch geladenen Partikel zunimmt; zu dieser Gruppe gehören Carbonsäuren und Phenole, oder allgemein: neutrale Brönstedt-Säuren. Bei der Aciditätsreaktion von Brönstedtschen Kationsäuren und elektrisch-neutralen Lewis-Säuren mit Anionenbasen bleibt jedoch die Zahl der elektrisch geladenen

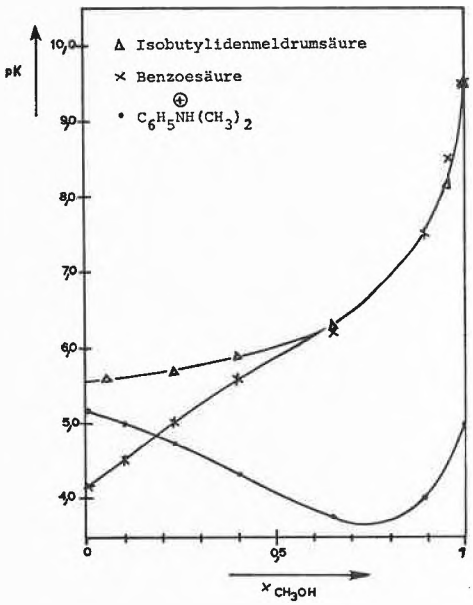


Abb. 3. Acidität einiger Verbindungsklassen in Methanol/Wasser-Mischungen (pK'_L- und pK_s-Werte bei 25 °C)

Partikel unverändert. Nach R. Bell[53] läßt sich die freie Standardenthalpie der Dissoziationsreaktionen in einen

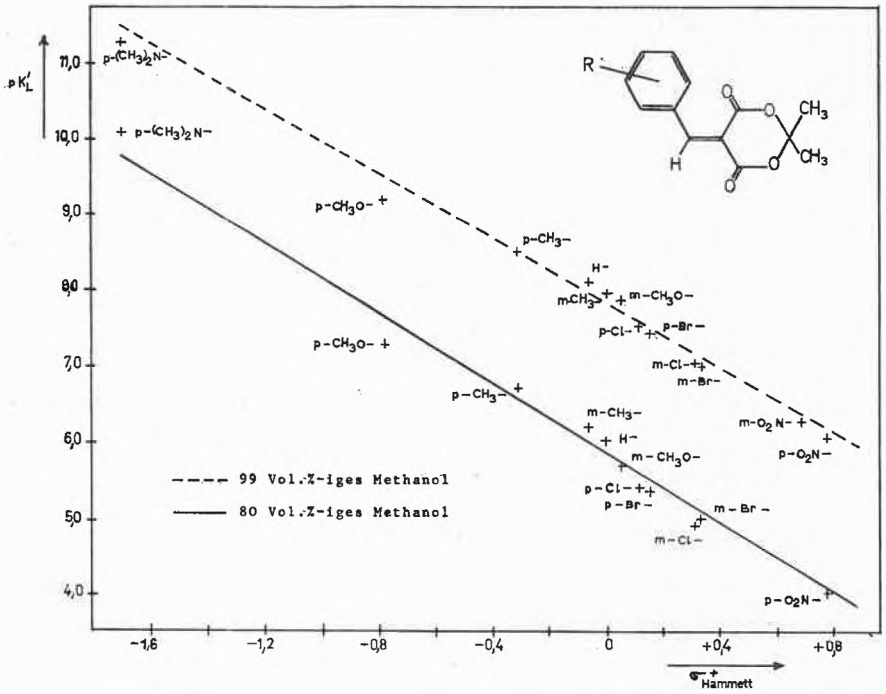
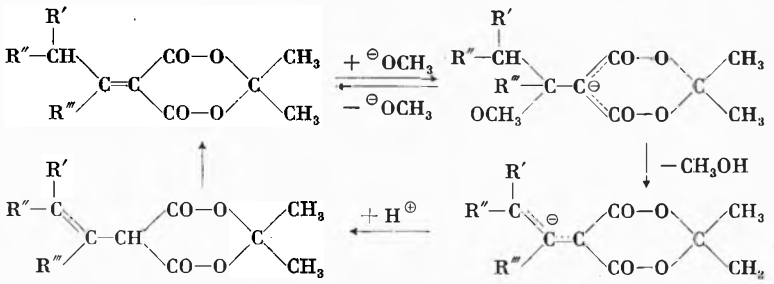


Abb. 4. pK'_L-Werte verschieden substituierter Benzylidenmeldrumsäuren und σ^+-Hammett-Werte

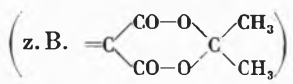
chemischen und einen elektrostatischen Anteil aufteilen: der elektrostatische Anteil sollte für Brönstedt-Kationsäuren und elektrisch-neutrale Lewis-Säuren gleich null sein. Dieser Unterschied ist in Tabelle 4 gut zu erkennen: bei den Carbonsäuren ändert sich die Gleichgewichtskonstante um 4 bis 5,5 Zehnerpotenzen, während diese Änderung bei den anderen Gruppen nur 0 bis 2 Zehnerpotenzen beträgt[51].

aktion auch noch eine Deprotonierung auftreten kann[23]. Es handelt sich bei diesen Verbindungen um Säuren, die sowohl als Lewis-Säure als auch als Brönstedt-Säure reagieren können. Bei *p*H-Werten um den pK'_L-Wert liegen die deprotonierte Form und das Lewis-Säure-Basen-Addukt im Gleichgewicht vor[23]. Das folgende Reaktionsschema scheint allgemein gültig zu sein:



(11)

Für ein und dasselbe System X, Y

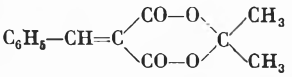
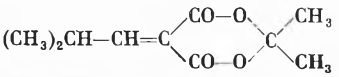


variieren die pK'_L-Werte je nach den Resten R_1 und R_2 über den gesamten *p*H-Bereich. Die substituierten Benzylidenmeldrumsäuren (**3**; R_1 = H, R_2 = Aryl) erfüllen, wie Abb. 4 zeigt[6], sehr gut die Hammettsche Beziehung bei Verwendung der σ^+-Werte[54].

Für einige Verbindungen des Typs **3** (R_1 = H, R_2 = Alkyl oder $R_1 + R_2 = -(CH_2)_n-$) zeigte es sich, daß bei Vorhandensein eines H-Atoms am α-C-Atom des aliphatischen Restes neben der Lewis-Säure-Basen-Re-

Abgesehen von diesen auf Acidifizierung bestimmter Wasserstoffe beruhenden Fällen müssen allgemein organische Lewis-Säuren des Typs **L** dann auch als Brönstedt-Säuren reagieren können, wenn sie mit funktionellen Gruppen substituiert sind, welche acide H-Atome besitzen. Welche der beiden verschiedenartigen Säurefunktionen ausschließlich oder bevorzugt betätigt wird, hängt von deren relativen Stärken ab. Strukturelle Eigentümlichkeiten (Stabilisierung des Anions durch Konjugation) können von entscheidender Bedeutung sein: So reagiert z.B. *m*-Hydroxybenzylidenmeldrumsäure (**3**; R_1 = H, R_2 = *m*-OH-ph-) als Lewis-Säure (pK'_L = 7,9 in 99volumprozentigem Methanol), die *p*-Hydroxybenzylidenmeldrumsäure, deren durch De-

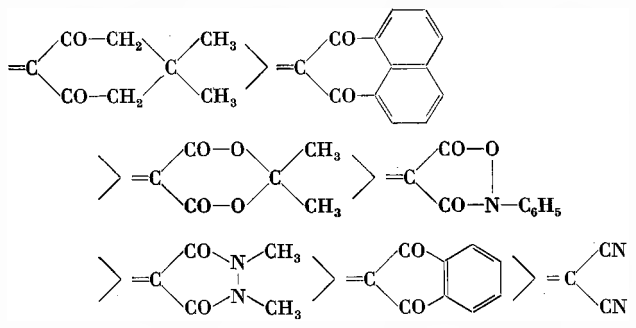
Tabelle 4. Vergleich der Gleichgewichtskonstanten der Aciditätsreaktion verschiedener Substanzklassen in Wasser und Methanol

Verbindung	Lösungsmittel H_2O	Lösungsmittel CH_3OH	ΔpK
Lewis-Säuren[51]	pK_L		
	−8,6*	−7,5	1,1
	−8,4*	−7,3	1,1
Brönstedt-Kationsäuren[52]	pK_s		
$C_6H_5\overset{\oplus}{N}H_3$	4,62	5,80	1,2
$C_6H_5\overset{\oplus}{N}H(CH_3)_2$	5,15	5,02	−0,1
Brönstedt-Neutralsäuren[52]	pK_s		
CH_3COOH	4,76	9,72	5,0
C_6H_5COOH	4,20	9,38	5,2
C_6H_5OH	9,9	14,0	4,1

* Unter Benutzung des auf reines Wasser extrapolierten pK'_L-Wertes.

protonierung entstehendes Anion besonders resonanzstabilisiert ist, als Brönstedt-Säure (pK_s = 9,4 in 99-volumprozentigem Methanol)[5].

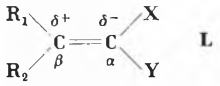
Über den Einfluß der Substituenten X und Y auf die Säurestärke informiert Tabelle 3. Einen Anhalt über die Säurestärke einiger noch nicht dargestellter Systeme erhielten wir durch die Abschätzung der relativen Säurestärken mit Hilfe der HMO-Methode[17]. Als Korrelationsgröße diente die Differenz der π-Elektronenenergien ΔE_π der Lewis-Säure **L** und des Lewis-Säure-Basen-Addukts $\mathbf{LB}^\ominus$; dabei ergab sich folgende Reihenfolge (in abnehmender Säurestärke) in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten:



Während die oben beschriebenen pH-messenden Verfahren nur den scheinbaren pK'_L-Wert bestimmen lassen, führen geeignete kernresonanzspektroskopische Untersuchungen direkt zum Gleichgewicht (9). In Abb. 2 ist die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung (δ) des β-Protons von Isobutylidenmeldrumsäure in Pyridin dargestellt (siehe oben). Diese Änderung von δ geht auf eine Verschiebung des Gleichgewichtes (1a) zurück. Das in Abb. 2 dargestellte Kurvenbild ermöglicht somit die Berechnung der Gleichgewichtskonstante (9) für den gesamten Temperaturbereich. In Abhängigkeit von den Substituenten R_1 und R_2 liegen die Reaktionsenthalpien im Bereich von −11,5 bis −15,0 kcal/Mol, die Reaktionsentropien zwischen −44 und −50 cal/Grad · Mol[16].

V. Reaktivität organischer Lewis-Säuren

Wie schon einleitend erwähnt, handelt es sich bei der diskutierten Verbindungsklasse um Systeme mit olefinischen C=C-Bindungen, welche durch zwei −M-effektive Gruppen X und Y in der angegebenen Weise polarisiert sind:



L

Die auf Grund der Ladungsverteilung bedingte Lewis-Säure-Natur dieser Äthylene spiegelt sich in charakteristischer Weise in ihrem reaktiven Verhalten.

a) Michael-Addition

Von α,β-ungesättigten Verbindungen des Typs **L** ist bekannt, daß sie unter den Bedingungen der Knoevenagel-Reaktion – unter welchen ihre Synthese aus Methylen- und Carbonylkomponenten erfolgt – oft mit einem weiteren Molekül der Methylenverbindung zu Michael-Additionsprodukten der allgemeinen Struktur **M** reagieren (vgl. Gl. 2). Diese Erscheinung kann dazu führen, daß bei der Synthese mancher substituierter Äthylene dieses Typs, welche einen besonders starken Lewis-Säure-Charakter erwarten lassen, die Lewis-Säure selbst gar nicht isoliert werden kann; man erhält hier unter den Bedingungen der Knoevenagel-Reaktion nur Umsetzungsprodukte aus 2 Molen Methylenkomponente und 1 Mol Carbonylverbindung. Diese Erscheinungen beobachtet man z. B. bei den Benzylidenderivaten des Dimedons **12** und des Perinaphthandandion-1,3 **13**, für welche nach den obenerwähnten HMO-Rechnungen eine große Lewis-Säure-Stärke zu erwarten ist[17].

Die Korrelation der mit Hilfe quantenchemischer Berechnungen abgeschätzten relativen Säurestärken, welche $(\Delta E_\pi)_L$ proportional sein sollten, mit der Neigung der betreffenden Lewis-Säuren zur Michael-Addition ist in Tabelle 5 dargestellt. Wie daraus hervorgeht, entstehen bei der Umsetzung von Meldrumsäure mit Benzaldehyd die Lewis-Säure und das Michael-Additionsprodukt nebeneinander. Bei Verbindungen, welche eine geringere Acidität als Benzylidenmeldrumsäure erwarten lassen, treten keine nennenswerten Ausbeuten an Michael-Additionsprodukten auf, während man bei den Derivaten des Dimedons und des Perinaphthindandion-1,3, welche

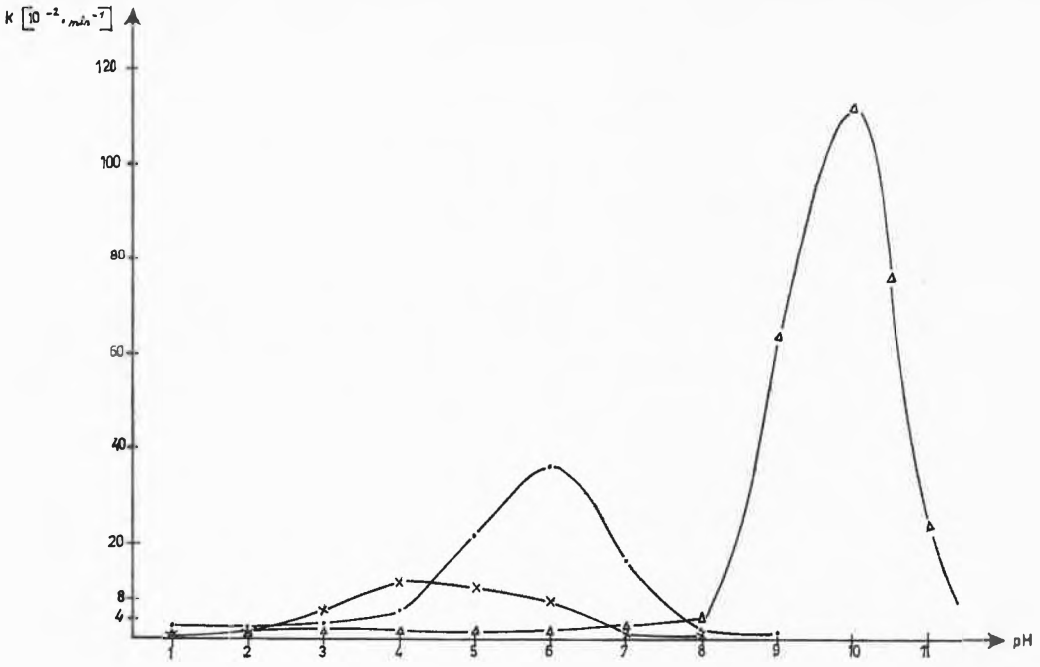


Abb. 5. *p*H-Abhängigkeit der Hydrolysenkonstante (25 °C)

	pK'_L (10 Vol.-% MeOH)
× *p*-NO_2-Benzylidenmeldrumsäure	$3{,}5_5$
· Benzylidenmeldrumsäure	5,4
o *p*-$(CH_3)_2N$-Benzylidenmeldrumsäure	9,4

Tabelle 5. Berechnete Aciditäten einiger organischer Lewis-Säuren und Bildung von Michael-Additionsprodukten bei der Umsetzung von aktiven Methylenverbindungen mit Benzaldehyd im Überschuß

Methylenkomponente	Berechnete Acidität der Lewis-Säure $(\Delta E_\pi)_L$	Bildung von* Michael-Additions-produkt	Lewis-Säure
Dimedon (Dihydroresorcin)	1,3856	+ +	–
Perinaphthindandion-1,3	1,3938	+ +	–
Meldrumsäure	1,4277	+	+
Indandion-1,3	1,4370	–	+ +
Cyanessigester	1,4592	–	+ +
Malonsäuredinitril	1,4857	–	+ +

* + + soll anzeigen, daß ausschließlich diese Verbindung isoliert wurde; – gibt an, welche Verbindung im Reaktionsgemisch nicht auftritt.

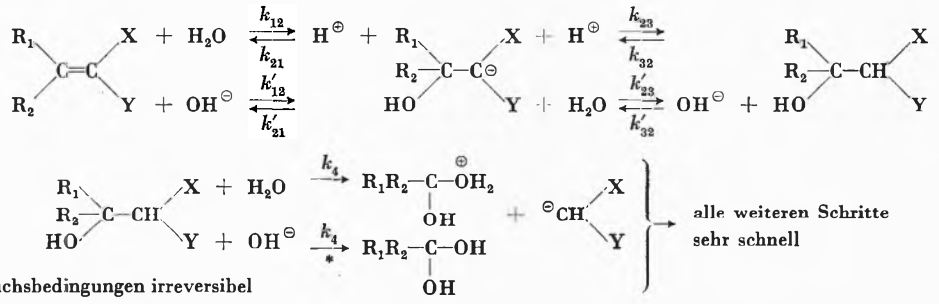
stärkere Lewis-Säuren als die entsprechend substituierten Methylenmeldrumsäuren sind[16a], bisher ausschließlich die Michael-Additionsprodukte isolieren kann[17].

b) Retro-Knoevenagel-Reaktion

Wie schon in Kapitel IV erwähnt, tritt als Nebenreaktion bei der Addition von Basen an organische Lewis-Säuren in wäßrigem Milieu die hydrolytische Spaltung der olefinischen Doppelbindung auf («Retro-Knoevenagel-Reaktion»), eine Reaktion, mit der sich bereits S. Patai und Mitarbeiter[55, 56] eingehend beschäftigt hatten.

Die Überprüfung der Verhältnisse bei den hier vorliegenden Lewis-Säuren zeigte, daß die Hydrolyse bei konstantem *p*H-Wert einem Gesetz erster Ordnung gehorcht, die Geschwindigkeitskonstante sich aber mit dem *p*H-Wert der Lösung ändert[57, 58].

Trägt man die Bruttogeschwindigkeitskonstante k gegen den *p*H-Wert auf, so erhält man eine Art Gaußscher Glockenkurve, deren Maximum recht genau mit dem pK'_L-Wert der entsprechenden Lewis-Säure zusammenfällt (Abb. 5); erwartungsgemäß stehen auch die Maximalgeschwindigkeiten der Hydrolyse mit den pK'_L-Werten in linearem Zusammenhang. Zusätzlich konnte gezeigt werden, daß die Hydrolysengeschwindigkeit sowohl von der Pufferkonzentration als auch der Ionenstärke der Lösung abhängt und daß eine allgemeine Basenkatalyse vorliegt[58].



(12)

* unter den Versuchsbedingungen irreversibel

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen ließen sich quantitativ mit einem für diese Reaktion angenommenen Mechanismus (12) recht gut interpretieren.

Es konnten dabei die Teilgeschwindigkeiten für die einzelnen Reaktionsschritte berechnet und damit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für die einzelnen *p*H-Bereiche bestimmt werden[58]: im Bereich $pH < pK'_L$ ist die Spaltung der C—C-Bindung (k_4) der geschwindigkeitsbestimmende Teilschritt, im Bereich $pH > pK'_L$ ist es die Bildung des Carbinols (k'_{23}). Wie schon im Kapitel IV erwähnt, liegen die Werte von k_{12} und k'_{12} in der Größenordnung von Geschwindigkeitskonstanten bei protolytischen Reaktionen. Organische Lewis-Säuren des Typs **L** erwiesen sich also im Falle der Retro-Knoevenagel-Reaktion als besonders geeignete Ausgangssubstanzen zur Aufklärung des bis dahin nur in gröberen Zügen bekannten Reaktionsmechanismus.

c) Nachweis der olefinischen Doppelbindung

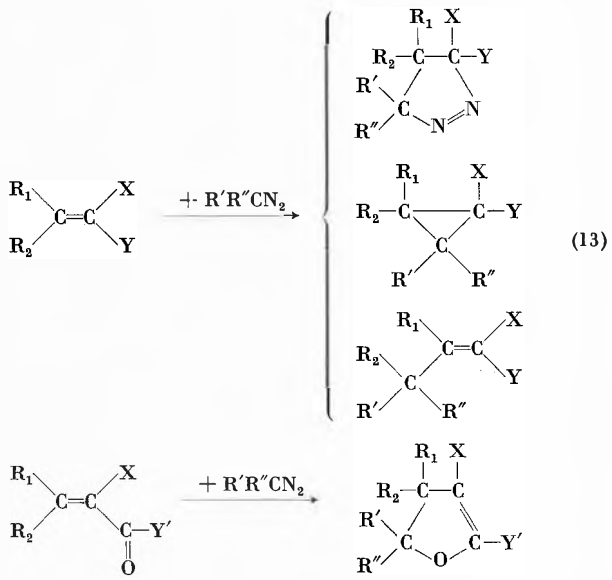
Olefinische Doppelbindungen können durch eine große Anzahl von chemischen Reaktionen nachgewiesen werden, von denen die Bromierungsreaktion und die Umsetzung mit einer sodaalkalischen $KMnO_4$-Lösung bei Raumtemperatur («Baeyer-Test») am häufigsten zur Anwendung gelangen. Bei den von uns eingehend untersuchten Methylenmeldrumsäuren des Typs **3** gelang zwar der Doppelbindungsnachweis durch Bromaddition unter den üblichen Bedingungen der qualitativen Analyse nicht, doch fiel in den zahlreichen bisher untersuchten Fällen der Baeyer-Test stets positiv aus (vgl. z. B.[22]).

Auch bezüglich der katalytischen Hydrierung verhält sich die olefinische Doppelbindung normal. So führt z. B. die Reduktion der Benzylidenmeldrumsäure (**3**; R_1 = H, R_2 = Phenyl) mit H_2/Pd—C in neutraler Lösung in 90prozentiger Ausbeute zur Benzylmeldrumsäure[3]. Hingegen verläuft dieselbe Reaktion in alkalischem Milieu ergebnislos[3], was auf Grund der Lewis-Säure-Basen-Addition, welche zu einer Blockierung der Doppelbindung führt, verständlich ist.

A. STEPHEN und F. WESSELY[59] untersuchten die Reaktion von Benzylidenmeldrumsäure (**3**; R_1 = H, R_2 = Phenyl) mit $LiAlH_4$ und erreichten auch in diesem Fall in glatter Reaktion die Reduktion der äthylenischen Doppelbindung unter Bildung der Benzylmeldrumsäure.

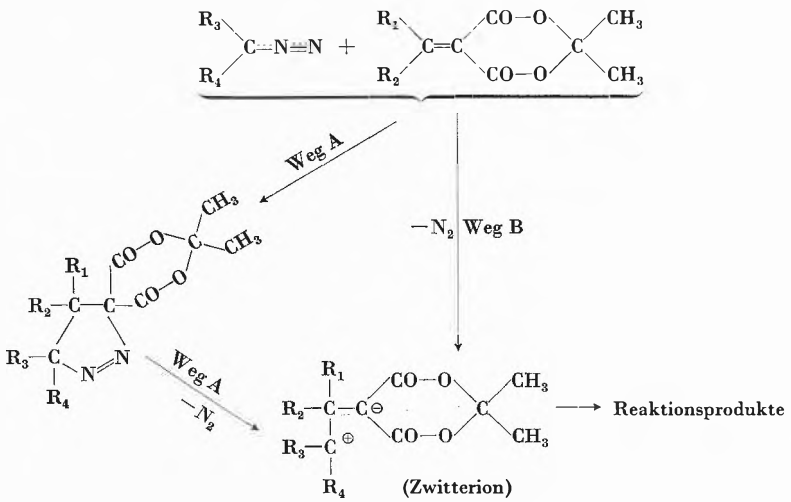
d) Umsetzung mit Diazoalkanen

Als substituierte Olefine können organische Lewis-Säuren des Typs **L** je nach den Reaktionsbedingungen und ihrer Substitution mit Diazoalkanen entweder zu Δ^1-Pyrazolinen[29] oder zu stickstofffreien Verbindungen (Cyclopropane[24, 60], Olefine[61], Dihydrofurane[62]) führen:



(13)

Da bei der Umsetzung von substituierten Methylenmeldrumsäuren des Typs **3** mit Diazomethan bei Zimmertemperatur stets stickstofffreie Produkte gefunden wurden[63], war ursprünglich ein Mechanismus diskutiert worden, der neben der 1,3-dipolaren Cycloaddition die Bildung eines stickstofffreien Zwitterions als Konkurrenzreaktion annahm:



(14)

Während der erste Weg (Weg A) entweder zu einem thermisch stabilen oder einem thermisch labilen Δ^1-Pyrazolin führt, wobei letzteres unter Stickstoffabgabe über einen eventuell zwitterionischen Zwischenkörper in die Reaktionsprodukte zerfällt, soll bei der Konkurrenzreaktion (Weg B) die Bildung des Zwitterions direkt erfolgen; dieses soll sich dann zu den nachgewiesenen Endprodukten stabilisieren.

Um Klarheit in den tatsächlichen Ablauf der Reaktion zu bringen, wurden von F. NIERLICH[64] kinetische Messungen (durch manometrische Bestimmungen des freiwerdenden Stickstoffs) durchgeführt mit dem Ziel, am Beispiel der Umsetzung von Isobutylidenmeldrumsäure (**3**; $R_1 = H$, $R_2 = i$-Propyl) mit Diazoessigester zu stickstofffreien Produkten die Aktivierungsparameter einer derartigen Reaktion zu erheben (Abb. 6A). Die dabei ermittelten Werte von $\Delta S^{\neq} = -40{,}7$ cal/Grad · Mol und $\Delta H^{\neq} = 8{,}3$ kcal/Mol paßten zwar in das Schema einer 1,3-dipolaren Cycloaddition, für welche niedrige Aktivierungsenthalpien (8 bis 13 kcal/Mol) und stark negative Aktivierungsentropien (−34 bis −43 cal/Grad · Mol) kennzeichnend sind[65], doch konnte ein intermediäres Pyrazolin vorerst nicht nachgewiesen werden.

Kurz danach zeigte sich, daß bei genügend tiefen Temperaturen aus Diazoalkanen und geminal disubstituierten Olefinen des allgemeinen Typs **L** thermisch instabile Pyrazoline dargestellt werden können[29]. Es war daher zu überprüfen, ob die Bildung stickstofffreier Produkte bei Zimmertemperatur über intermediäre Pyrazoline verläuft. Etwa zu gleicher Zeit berichteten auch J. BUS *et al.*[66] die Isolierung eines Pyrazolins bei der Umsetzung von Isopropylidenmalodinitril (**2**; $R_1 = R_2 = CH_3$) mit Diazomethan bei −15 °C, welches beim Erwärmen unter Bildung zweier stabiler Endprodukte (Olefin und Cyclopropan) Stickstoff abgab.

Die Messung der Bildungsgeschwindigkeit des aus Diazoessigester und Isobutylidenmeldrumsäure (**3**; $R_1 = H$, $R_2 = i$-Propyl) darstellbaren Pyrazolins (Abb. 6B) führte zu denselben Aktivierungsparametern[67a], die F. NIERLICH[64] für die Bildung stickstofffreier Produkte aus denselben Ausgangssubstanzen ermittelt hat.

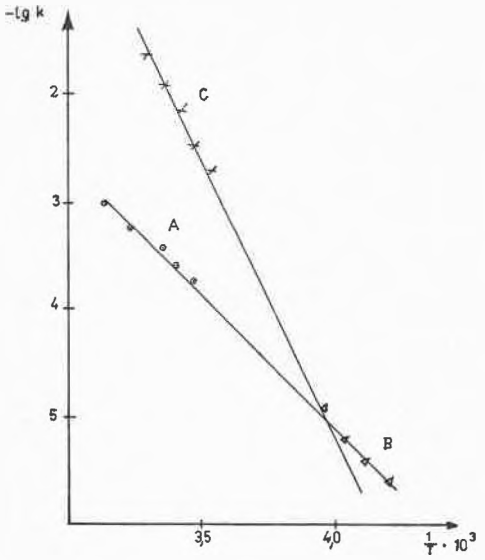


Abb. 6
Arrhenius-Diagramm der Reaktion A und ihrer Einzelschritte B, C

Die Thermolysegeschwindigkeit des thermisch labilen Pyrazolins konnte ebenfalls gemessen werden (Abb. 6C); bei Zimmertemperatur ist sie größer als die Bildungsgeschwindigkeit. Mit Hilfe der UV-Spektroskopie konnte der Konzentrationsverlauf dieses intermediär auftretenden Pyrazolins direkt bestimmt werden[67c].

Damit ist gezeigt, daß die organischen Lewis-Säuren **L**, welche bezüglich ihres acidimetrischen Verhaltens eine extreme Stellung innerhalb der Klasse der Olefine einnehmen, bei der Reaktion mit Diazoalkanen wie andere Olefine Pyrazoline bilden, welche allerdings – wieder extrem – thermisch labil sind. Gleichzeitig wird durch diese Versuche die Gültigkeit des seinerzeit von W. G. YOUNG *et al.*[68] aufgestellten Mechanismus der Bildung stickstofffreier Produkte aus polaren Olefinen und Diazoalkanen über ein intermediäres Pyrazolin neuerlich bestätigt. Der oben diskutierte Konkurrenzmechanismus (Weg B) kann somit ausgeschlossen werden.

Während über den ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt dieser Reaktion – die 1,3-dipolare

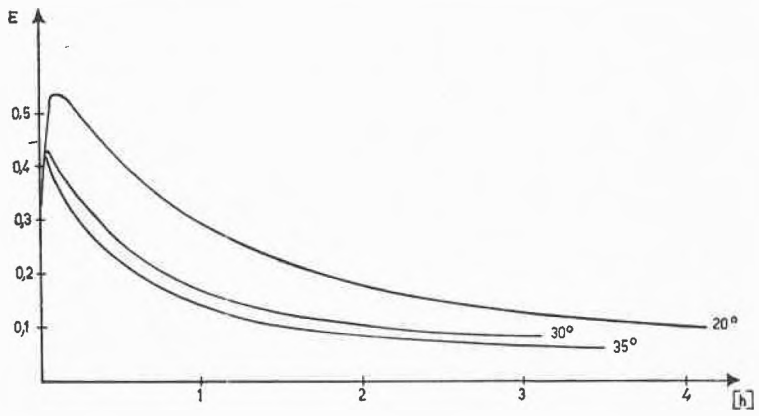


Abb. 7. Extinktionsverlauf des intermediären Pyrazolins während der Reaktion A in Di-*n*-butyläther

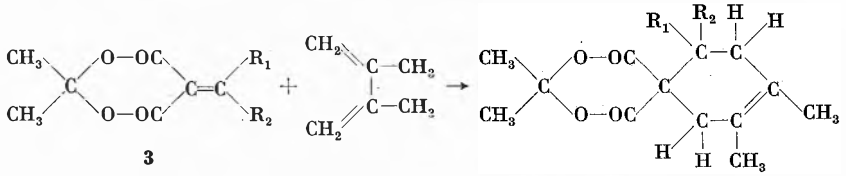
Addition – somit klare mechanistische Vorstellungen herrschen, ist der Mechanismus des zweiten Teilschrittes – die thermische Zersetzung des Δ^1-Pyrazolins – noch nicht völlig geklärt. Es ist bekannt, daß die Bildung von Olefinen durch Thermolyse von Δ^1-Pyrazolinen im Gegensatz zur Cyclopropanbildung streng stereospezifisch verläuft. Außerdem wird das Produktsverhältnis Olefin/Cyclopropan in entscheidendem Maße durch die Substitution an den C-Atomen 3 und 5 des Pyrazolinringes bestimmt: Elektronenarmut am C-5 begünstigt die Olefinbildung, stark nukleophile Eigenschaften von C-3 dagegen die Cyclopropanbildung. Die Abhängigkeit des Produktverhältnisses von der Polarität des Lösungsmittels läßt auf polare Übergangszustände bzw. Zwischenkörper schließen. Offen bleibt aber die Frage, ob die Olefin- und Cyclopropanbildung über dieselben aktivierten Komplexe ablaufen und ob diese stickstofffrei sind[67d].

Die Klärung des Mechanismus der Bildung von Cyclopropanen aus Olefinen und Diazoalkanen war auch von einem gewissen theoretischen Interesse. Die Umsetzung von Diazoalkanen mit Olefinen hatte zum Test einer quantenchemischen Methode gedient, welche den tatsächlich eingeschlagenen Weg bei Konkurrenzreaktionen vorherzusagen gestattet[68a]. Obgleich den Berechnungen die Vorstellungen des Weges B zugrunde gelegt wurden, konnten in nahezu 100 Beispielen gute Ergebnisse erzielt werden; dies dürfte darauf zurückgehen, daß die bei den Berechnungen benutzten Modelle auch die thermodynamische Stabilität des Δ^1-Pyrazolins und des Zwitterions berücksichtigen.

e) Diensynthesen

Umsetzungen von Systemen des allgemeinen Typs **L** mit 1,3-Dienen sind schon seit langem in der Literatur bekannt und wurden z.B. von K. Alder und H.F. Rickert[69] eingehend auf ihre präparativen Möglichkeiten untersucht. Es zeigte sich dabei, daß die C=C-Doppelbindungen in den α,β-ungesättigten Derivaten des Malonsäurediäthylesters **1**, des Malodinitrils **2**, des Cyanessigesters (**L**; X = –COOEt, Y = –CN) sowie des Acetessigesters (**L**; X = –$COCH_3$, Y = –COOEt) die verschiedensten 1,3-Diene nach dem Schema der Diels-Alder-Synthese addieren und dabei in hervorragenden Ausbeuten die entsprechenden zyklischen Reaktionsprodukte ergeben[69].

Alle diese Verbindungen stellen in der Reihe der organischen Lewis-Säuren schwache Lewis-Säuren dar. Dies findet in ihrer Reaktivität den entsprechenden Niederschlag: K. Alder *et al.*[69] mußten die Synthesen stets im Autoklaven bei erhöhten Temperaturen (170 bis 180 °C) und Reaktionszeiten von 12 bis 24 Stunden durchführen. Im Gegensatz dazu lassen sich die stärkeren Lewis-Säuren **3** mit 2,3-Dimethylbutadien bereits bei 14stündigem Erhitzen auf 70 °C in Ausbeuten bis zu 89% der Theorie umsetzen[26]:



3

(15)

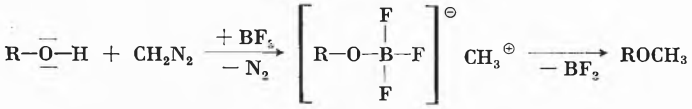
(R_1 = H, R_2 = aliphatischer oder aromatischer Rest)

Diels-Alder-Reaktionen gelingen bekanntlich dann besonders gut, wenn ein elektronenreiches 1,3-Dien an eine elektronenarme dienophile Verbindung addiert wird. Dies zeigt sich auch in der von uns untersuchten Reaktion (15) deutlich: die ausgeprägte Strukturabhängigkeit der Säurestärke von organischen Lewis-Säuren des Typs **3** geht Hand in Hand mit der dienophilen Reaktivität der olefinischen C=C-Bindung. So erzielt man unter den o.a. Reaktionsbedingungen (70 °C) mit substituierten Methylenmeldrumsäuren **3** von pK'_L-Wert 8,3 oder größer keine Umsetzung mit 2,3-Dimethylbutadien, mit Isobutylidenmeldrumsäure (**3**; R_1 = H, R_2 = *i*-Propyl; pK'_L = 8,2) gelingt die Reaktion in 40prozentiger Ausbeute, während mit organischen Lewis-Säuren vom pK'_L-Wert 7,9 und kleiner die Umsätze in der Regel zwischen 70% und 80% liegen[26].

Diese Reaktivitätsunterschiede finden sich auch in der Reihe der am Phenylring substituierten Benzylidenmeldrumsäuren (**3**; R_1 = H, R_2 = ph-X). Durch elektronenanziehende Gruppen (X = O_2N, Halogene) werden die pK'_L-Werte (vgl. Tabelle 1a) genügend erniedrigt, daß die Reaktion unter den genannten milden Bedingungen glatt abläuft, während Donatorsubstituenten [X = *o,p*-CH_3–, *o,p*-CH_3O–, *p*-$(CH_3)_2N$–] die pK'_L-Werte so sehr erhöhen, daß sie unterbleibt.

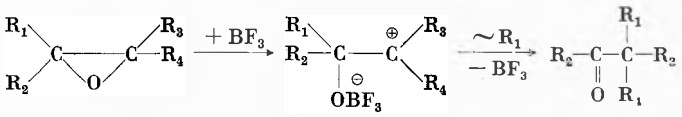
f) Katalytische Wirkungen

Von den starken anorganischen Lewis-Säuren $AlCl_3$, BF_3 usw. ist seit langem eine ausgeprägte katalytische Wirkung auf die verschiedensten Reaktionen bekannt[70], wie z.B. die Methylierung von Alkoholen[71]



(16)

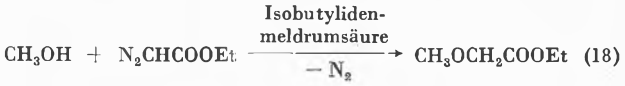
oder die pinakolinartige Umlagerung von Epoxyden[72]:



(17)

Ähnliche katalytische Wirkungen zeigen auch die hier besprochenen organischen Lewis-Säuren.

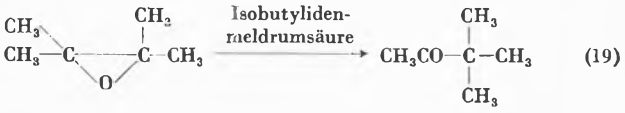
Bei der Umsetzung von Isobutylidenmeldrumsäure (**3**; $R_1 = H$, $R_2 = i$-Propyl; in absolutem Methanol $pK = 9{,}4$) mit Diazoessigester im molaren Verhältnis 1 : 10 bei Zimmertemperatur in absolutem Methanol als Lösungsmittel wurde nach einer Reaktionszeit von 10 Tagen neben anderen Produkten die Bildung von Methoxyessigester in einer Ausbeute von 62,5% der Theorie (bezogen auf eingesetzte Diazoverbindung) beobachtet[73]:



(18)

Der thermische Zerfall des Diazoessigesters zu Carbenen oder carbenoiden Zwischenstufen konnte ausgeschlossen werden, da eine Lösung des Diazoalkans in absolutem Methanol bei Zimmertemperatur tagelang haltbar ist[73]. Auch liegt sicher keine allgemeine Säurenkatalyse vor, da die Zersetzungsrate von Diazoessigester bei Zusatz von Benzoesäure ($pK = 9{,}4$ in absolutem Methanol) um Größenordnungen kleiner ist als bei Ersatz der Benzoesäure durch eine gleiche molare Menge der organischen Lewis-Säure ($pK = 9{,}4$ in absolutem Methanol)[73].

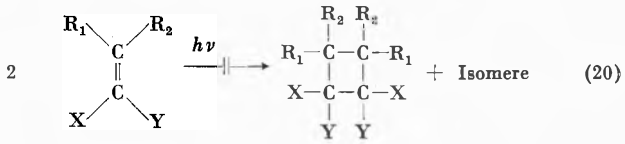
Bei Zusatz katalytischer Mengen von Isobutylidenmeldrumsäure zu einer siedenden benzolischen Lösung von Tetramethyläthylenoxyd konnte die Umlagerung des Epoxyds in das entsprechende Keton beobachtet werden[74]:



(19)

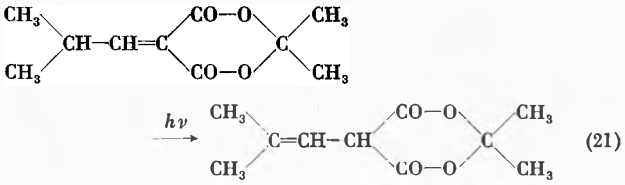
g) Photochemisches Verhalten

Die Reaktivität organischer Lewis-Säuren des Typs **L** in photochemischen Umsetzungen ist, soweit dies aus den bisherigen Experimenten[75] geschlossen werden kann, dadurch charakterisiert, daß bei unsensibilisierter Belichtung von **3** keine Cyclobutanbildung beobachtet werden konnte:



(20)

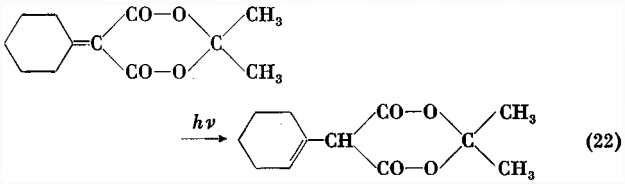
Einige der untersuchten Verbindungen des Typs **3** gehen bei C_4-Cycloadditionsversuchen Ausweichreaktionen ein. So gelingt z. B. bei der Bestrahlung ($\lambda = 254$ nm) von Isobutylidenmeldrumsäure (**3**; $R_1 = H$, $R_2 = i$-Propyl) in den verschiedensten Lösungsmitteln (Benzol, Dioxan, Cyclohexan, Cyclohexen, Methanol) bei Zimmertemperatur die Umlagerung in die Isobutenylmeldrumsäure[75]:



(21)

Bei Anwesenheit von Aceton wird diese Reaktion unterdrückt.

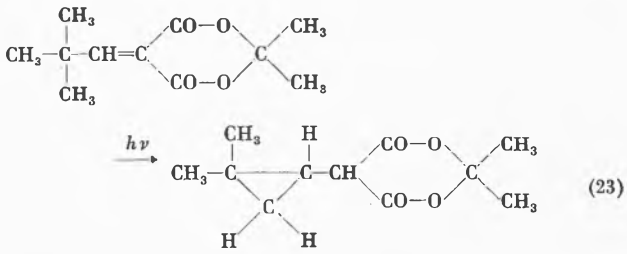
Unter Verschiebung der olefinischen Doppelbindung reagieren auch zyklische Derivate, wie z. B. Cyclohexylidenmeldrumsäure (**3**; $R_1 + R_2 = -(CH_2)_5-$, 22% Ausbeute)[75]:



(22)

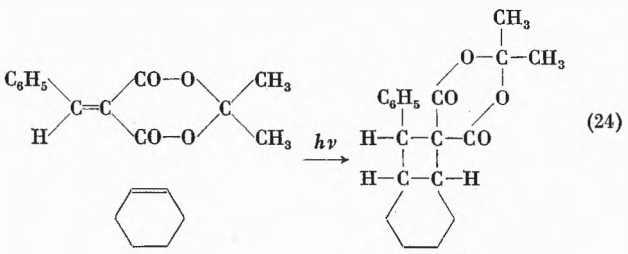
Die Verschiebung der Doppelbindung findet aber nur dann statt, wenn das entstehende Reaktionsprodukt energetisch nicht zu sehr benachteiligt ist, da Reaktion (22) als Dunkelreaktion rückläufig ist. Aus diesem Grunde entsteht aus Cyclohexylidenmeldrumsäure die Cyclohexenylverbindung nur in Ausbeuten, die über 22% der Theorie nicht gesteigert werden können; andere Meldrumsäuren, wie Cyclopentyliden-, Isopropyliden- und *n*-Propylidenmeldrumsäure, werden überhaupt nicht verändert.

Unter denselben Versuchsbedingungen lagert sich Neopentylidenmeldrumsäure (**3**; $R_1 = H$, $R_2 = t$-Butyl) in 2,2-Dimethylcyclopropylmeldrumsäure um[75]:



(23)

Stehen strukturelle Eigentümlichkeiten der Substituenten R_1 und R_2 dieser Verschiebung der Doppelbindung im Wege, so kommt bei Anwesenheit geeigneter Olefine die photochemische C_4–Co-Cycloaddition zum Zuge. So sind die Umsetzungen (21) und (23) auch im Lösungsmittel Cyclohexen die Hauptreaktionen der eingesetzten Lewis-Säuren; Benzylidenmeldrumsäure (**3**; $R_1 = H$, $R_2 =$ Phenyl) hingegen reagiert unter den gleichen Bedingungen mit Cyclohexen zu den beiden stereoisomeren Cyclobutanen[75]:



(24)

(2 Isomere)

In allen drei Reaktionen (21), (23) und (24) werden außerdem durch die jeweilige Alkylidenmeldrumsäure **3** Dimerisierungen des Cyclohexens sensibilisiert.

Literaturverzeichnis

1. J. Bjerrum, *Angew. Chem. 63* (1951) 527.
2. P. Margaretha und O. E. Polansky, *Mh. Chem. 100* (1969) 576.
3. G. Swoboda, J. Swoboda und F. Wessely, *Mh. Chem. 95* (1964) 1283.
4. J. Swoboda, J. Derkosch und F. Wessely, *Mh. Chem. 91* (1960) 188.
5. P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely, *Tetrahedron 1966*, Suppl. 8, Part II, 463.
6. P. Schuster, *Österr. Chem.-Ztg. 68* (1967) 8, 252.
7. P. Margaretha, P. Schuster und O. E. Polansky, *Mh. Chem. 99* (1968) 601.
8. P. Margaretha und O. E. Polansky, *Mh. Chem. 99* (1968) 2534.
9. P. Margaretha, F. P. Schmook, H. Budzikiewicz und O. E. Polansky, *Mh. Chem. 99* (1968) 2539.
10. O. E. Polansky und P. Schuster, *Mh. Chem. 92* (1961) 281.
11. P. Friedländer und J. Neudörfer, *Ber. dtsch. chem. Ges. 30* (1897) 1082.
12. A. Baeyer, *Ber. dtsch. chem. Ges. 16* (1883) 2197.
13. A. Andreasch und A. Zipser, *Mh. Chem. 25* (1904) 174.
14. P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely, *Mh. Chem. 95* (1964) 53.
15. W. Freiesleben, *Angew. Chem. 75* (1963) 576.
16. P. Margaretha und O. E. Polansky, *Tetrahedron Letters*, im Druck.

16a. P. Margaretha und O. E. Polansky, *Mh. Chem.*, in Vorbereitung.

17. P. Schuster und O. E. Polansky, *Mh. Chem. 99* (1968) 1234.
18. G. A. Bihlmayer, F. J. Kunz und O. E. Polansky, *Mh. Chem. 97* (1966) 1293.
19. F. Kunz, Diss. Universität Wien 1967, S. 29 ff.
20. F. J. Kunz und O. E. Polansky, *Mh. Chem. 100* (1969) 95.
21. L. Claisen, *Ber. dtsch. chem. Ges. 26* (1893) 2729.
22. G. A. Bihlmayer, G. Derflinger, J. Derkosch und O. E. Polansky, *Mh. Chem. 98* (1967) 564.
23. J. Leitich, P. Schuster und A. Eitel, *Tetrahedron 23* (1967) 2221.
24. F. P. Schmook und O. E. Polansky, *Mh. Chem.*, im Druck.
25. P. Schuster, A. Stephen, O. E. Polansky und F. Wessely†, *Mh. Chem. 99* (1968) 1246.
26. F. J. Kunz und O. E. Polansky, *Mh. Chem. 100* (1969) 920.
27. F. J. Kunz, unveröffentlicht.
28. F. P. Schmook, unveröffentlicht.
29. H. Kisch, O. E. Polansky und P. Schuster, *Tetrahedron Letters 10* (1969) 805.
30. A. Arens, B. Arens und G. Vanags, *Dokl. Acad. Nauk* SSSR *135* (1960) 320; *cf. Chem. Abstr. 55* (1961) 11374g.
31. D. Radulescu und M. Ionescu, *Chem. Zbl. 1924* (II/2), 2844.
32. M. V. Ionescu und St. Secareanu, *Chem. Zbl. 1927* (II/1) 71.
33. V. Petrow, J. Saper und B. Sturgeon, *J. Chem. Soc. 1949*, 2137.
34. St. v. Kostanecki und L. Laczkowski, *Ber. dtsch. chem. Ges. 30* (1897) 2142.
35. M. V. Ionescu, *Bull. Soc. Chim. France 47* (1930) 4, 212.
36. R. Robinson und A. Zaki, *J. Chem. Soc. 1927*, 2488.
37. A. Stephen, unveröffentlicht.
38. Ng. Ph. Buu-Hoi, Ng. Hoan und D. Lavit, *J. Chem. Soc. 1950*, 2132.
39. G. J. Östling, *Chem. Zbl. 1921* (I) 613.
40. B. B. Corson und R. W. Stoughton, *J. Amer. Chem. Soc. 50* (1928) 2828.
41. G. Charles, *C. R. Acad. Sci. 1963*, 1564.
42. J. Zabicky, *J. Chem. Soc. 1961*, 683.
43. H. G. Sturz und C. R. Noller, *J. Amer. Chem. Soc. 71* (1949) 2949.
44. G. Heller und P. Wunderlich, *Ber. dtsch. chem. Ges. 47* (1914) 1621.
45. F. Sachs und W. Lewin, *Ber. dtsch. chem. Ges. 35* (1902) 3577.
46. F. W. Hinrichsen und O. Lohse, *Ann. Chem. 336* (1904) 329.

46a. P. Margaretha, *Mh. Chem.*, im Druck.

47. P. Margaretha, J. Leitich und O. E. Polansky, *Tetrahedron Letters 1969*, 4429.
48. I. Kolthoff und L. Guss, *J. Amer. Chem. Soc. 60* (1938) 2516.
49. G. Kortüm, *Lehrbuch der Elektrochemie*, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1957, S. 162.
50. H. Goldschmidt und H. Aarflot, *Z. physik. Chem. 117* (1925) 317.
    H. Goldschmidt und E. Mathiesen, *Z. physik. Chem. 119* (1926) 453.
    H. Goldschmidt und F. Aas, *Z. physik. Chem. 112* (1924) 429.
    H. Goldschmidt und P. Dahll, *Z. physik. Chem. 114* (1925) 1.
51. P. Schuster, Diss. Universität Wien 1966, S. 132 ff.
52. Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, 6. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg, Band II/7, S. 839 ff. (System-Nr. 2781).
53. R. Bell, *The Proton in Chemistry*, 1. Auflage, Methuen, London 1959, S. 46.
54. H. Brown und Y. Okamoto, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 4979.
55. S. Patai *et al.*, *J. Chem. Soc. 1961*, 683, und *1962*, 731.
56. S. Patai und Z. Rappoport, *J. Chem. Soc. 1962*, 383 und 392.
57. P. Schuster, Diss. Universität Wien 1966, S. 61 ff.
58. P. Margaretha, Diss. Universität Wien 1969, S. 57 ff.
59. A. Stephen und F. Wessely, *Mh. Chem. 98* (1967) 184.
60. E. Baltazzi, *Quart. Rev. 9* (1955) 162.
61. F. D. Popp und A. Catala, *J. Org. Chem. 26* (1961) 2738.
62. A. Mustapha und F. M. Hilmy, *J. Chem. Soc. 1952*, 1434.
63. G. Swoboda, A. Eitel, J. Swoboda und F. Wessely, *Mh. Chem. 95* (1964) 1355.
64. F. Nierlich, Diss. Universität Wien 1967, S. 67 ff.
65. R. Huisgen, H. Stangl, H. J. Sturm und H. Wagenhofer, *Angew. Chem. 73* (1961) 170.
66. J. Bus, H. Steinberg und Th. J. de Boer, *Mh. Chem. 98* (1967) 1155.
67. H. Kisch, Diss. Universität Wien 1969, a) S. 45, b) S. 54, c) S. 47, d) S. 65.
68. W. G. Young, L. J. Andrews, S. L. Lindenbaum und S. J. Cristol, *J. Amer. Chem. Soc. 60* (1944) 810.

68a. O. E. Polansky und P. Schuster, Abschätzung relativer freier Aktivierungsenthalpien mittels der HMO-Methode, in *Chemische Elementarprozesse*, herausgegeben von H. Hartmann, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968, S. 290 ff. O. E. Polansky, *Int. J. Quant. Chem. 1*, Suppl. (1967) 285.

69. K. Alder und H. F. Rickert, *Ber. dtsch. chem. Ges. 72* (1939) 1983.
70. E. Müller, *Fortschr. chem. Forsch. 7* (November 1966).
71. Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Band VI/3, Verlag Thieme, Stuttgart 1965, S. 37.
72. Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Band VI/3, Verlag Thieme, Stuttgart 1965, S. 435.
73. F. Nierlich, Diss. Universität Wien 1967, S. 87.
74. F. J. Kunz, unveröffentlicht.
75. J. Leitich und H. Partale, unveröffentlicht.

*Komplexe von Organoaluminium mit elektronenaffinen Kohlenwasserstoffen**

Von H. Lehmkuhl
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr

Summary

This is a continuation of a review on organoaluminum complexes given in 1963[1].

Trialkylaluminum compounds react with alkalimetals and hydrocarbons of sufficient electron affinity (benzene, naphthalene, styrene, tolan, butadiene etc.) to equimolar mixtures of alkalimetal tetraalkylaluminates and alkalimetal dialkylaluminum-(dihydrohydrocarbons).

The stability of these complexes increases with increasing electron affinity of the hydrocarbon. An attempt has been made to explain the course of reaction and the products on the basis of simple HMO models of the initial hydrocarbons, their anions and of the intermediately formed carbeniate anions.

The dialkylaluminum cation from electrolytic dissociation equilibrium is added in the position of highest charge density in the hydrocarbon anion. This gives a new π-electron system having a higher electron affinity than the hydrocarbon, which therefore rapidly takes over an electron from further alkali metal. The now formed carbeniate anion changes into an aluminate ion by formation of a new Al—C-bond between aluminum and the carbon atom with the highest electron density.

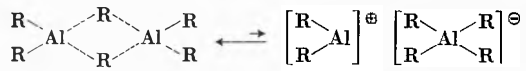
Dieser Aufsatz ist eine Fortsetzung eines Berichtes über aluminiumorganische Komplexe von 1963[1].

Trialkyl-aluminium-Verbindungen reagieren mit Alkalimetallen und elektronenaffinen Kohlenwasserstoffen (Aromaten, Phenyl-alkenen, -alkinen, 1,3-Diolefinen) zu äquimolaren Mischungen von Alkali-tetraalkyl-aluminium und Alkali-dialkyl-aluminium-dihydrokohlenwasserstoffen. Die Stabilität der Komplexe mit diesen ungesättigten Kohlenwasserstoffen steigt mit deren Elektronenaffinität. Es wird der Versuch unternommen, Reaktionsverlauf und -produkt anhand einfacher HMO-Schemata der Ausgangskohlenwasserstoffe und ihrer Anionen einheitlich zu deuten:

Danach addiert sich das Dialkyl-aluminium-Kation aus dem elektrolytischen Dissoziationsgleichgewicht des Trialkylaluminiums an die Stelle höchster Ladungsordnung im Radikalanion. Damit entsteht ein neues Rumpf-π-Elektronensystem mit noch erhöhter Elektronenaffinität, das unter Übernahme eines zweiten Elektrons zunächst in ein Carbanion, dann unter Knüpfung einer neuen Al—C-Bindung in ein Aluminatanion übergeht.

Einleitung

Monomere Trialkyl-aluminium-Verbindungen sind koordinativ ungesättigt. Sie assoziieren daher im Normalfall über Elektronenmangel-Bindungen zu Dimeren[2–5]; Ausnahmen von der Regel bilden Triorgano-aluminium-Verbindungen mit sperrigen Alkylresten, z. B. Triisopropyl-, Triisobutyl- und Tri-tert.-butyl-aluminium, die monomer vorliegen. Die elektrolytische Eigendissoziation der dimeren Trialkyl-aluminium-Verbindungen ist nur gering[6]; die spezifische Leitfähigkeit entspricht mit $10^{-8}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ der reinsten Wassers:

(1) 

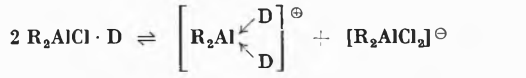
Als koordinativ ungesättigte Verbindungen mit Elektronenlücke (Lewis-Säuren) bilden Trialkyl-aluminium-Verbindungen mit *n*-Elektronendonatoren (Verbindungen mit einsamen Elektronenpaaren: ROR, NR_3, PR_3 usw.) sehr stabile Donator-Akzeptor-Komplexe. Die elektrolytische Dissoziation und damit die Leitfähigkeit steigt bei Zugabe von Elektronendonatoren zu Trialkyl-aluminium stark an[6], das Maximum der spezifischen Leitfähigkeit wird beim Molverhältnis R_3Al : Donator = 1 : 1 erhalten. Bei Diäthyl-aluminium-chlorid erscheint das Leitfähigkeitsmaximum bereits bei der Zugabe von 0,5 Mol Donator pro Mol Aluminiumverbindung[7].

Die Messung der elektrochemischen Überführung[7] im System $R_2AlCl \cdot D$ [D: $N(C_2H_5)_3$, Pyridin] beweist, daß für die ionischen Anteile der Donator ausschließlich im Kation, das Chlorid nur im Anion gebunden sind. Aluminium ist sowohl Bestandteil des Anions als auch des Kations.

Beim Durchgang von 1 mFaraday durch einen Elektrolyten $(C_2H_5)_2AlCl \cdot 0{,}5\ N(C_2H_5)_3$ in einer durch ein Diaphragma getrennten Zelle wandern 0,5 mMol Triäthyl-amin aus dem Anoden- in den Kathodenraum und 0,9 mMol Chlorid gleichzeitig vom Kathoden- in den Anodenraum. Die Aluminiumkonzentration ändert sich bei Berücksichtigung des kathodisch abgeschiedenen Aluminiums und des anodisch aufgelösten Metalls nicht.

Die Ergebnisse der Überführungsversuche entsprechen folgenden Dissoziationsgleichgewichten:

(2) $R_2AlCl + R_2AlCl \cdot D \rightleftharpoons [R_2Al \leftarrow D]^{\oplus} + [R_2AlCl_2]^{\ominus}$

(3) 

D = Donator; R = C_2H_5

Es ist noch unbewiesen, ob bei der Reduktion aus den Dialkyl-aluminium-Kationen durch Aufnahme eines

* Das Thema war Gegenstand von Vorträgen, gehalten im Kolloquium des Laboratoriums für Anorganische Chemie der ETH Zürich am 10. Juli 1969, vor der Berner Chemischen Gesellschaft am 14. November 1969 und auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Hamburg am 19. September 1969.

Elektrons Dialkyl-aluminium-Radikale entstehen, die unter Disproportionierung in Trialkylaluminium und Aluminium zerfallen

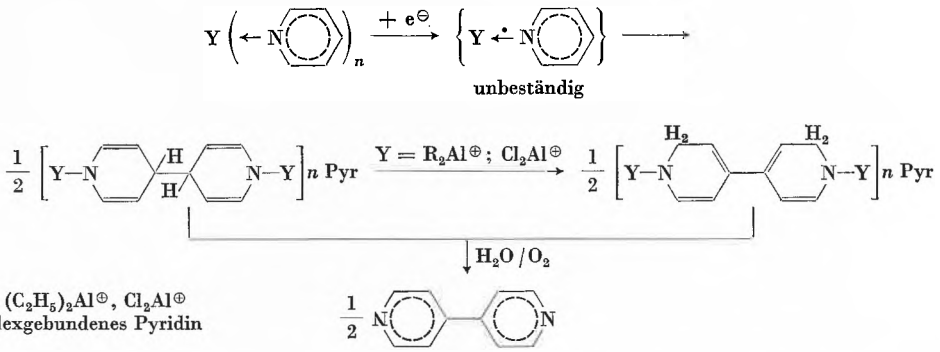
$$(4)\qquad [R_2Al]^{\oplus} + e^{\ominus} \rightarrow \left\{R_2Al\cdot\right\} \rightarrow \frac{1}{3}\,Al + \frac{1}{3}\,(R_3Al)_2$$

und auf diesem Wege die sichtbare Metallausscheidung verursachen, oder ob die Ausscheidung von Aluminium anders erfolgt[8].

Reduziert man an Pyridin komplexgebundene Diäthyl-aluminium-Kationen, so wird an der Kathode *kein* Aluminium-Metall abgeschieden, statt dessen werden blaue Lösungen von Dialkyl-aluminium-Radikalen gebildet[9]. Diese Lösungen enthalten eine als dunkelblaues Pulver isolierbare Verbindung der analytischen Zusammensetzung $(C_2H_5)_2Al \cdot 2\,C_5H_5N$. Analog erhält man durch elektrochemische Reduktion[9,10] eine Verbindung $Cl_2Al \cdot 3\,C_5H_5N$, deren Lösung in Pyridin ein ESR-Spektrum mit Hyperfeinstruktur gibt, das durch Kopplung des Elektronenspins mit Aluminium-, Stickstoff- und Wasserstoffkernen zu deuten ist. Versuche mit voll- und partiell deuterierten Pyridinen zeigen, daß die koppelnden Wasserstoffkerne in α-Stellung gebunden sind.

Zwei Drittel des gebundenen Pyridins werden bei der Hydrolyse unverändert zurückerhalten, das restliche Pyridin wird – bis zu ~60% – als 4,4′-Bipyridyl wiedergewonnen. Hier gleichen die (hypothetischen) Dialkyl- bzw. Dichloro-aluminium-Radikale den Alkalimetallen, die mit Pyridin zu Tetrahydrobipyridylyl-dialkalimetallen[11–16] reagieren, die weiteres Pyridin komplex anlagern[11] und bei der Hydrolyse unter Luftzutritt Pyridin und 4,4′-Bipyridyl geben:

(5)



Aus polarographischen Untersuchungen ergibt sich, daß sowohl im System Triäthyl-aluminium-Pyridin als auch beim Aluminium-trichlorid-Pyridin die Aluminiumspezies – wahrscheinlich das an Pyridin komplexgebundene X_2Al-Kation – weit vor dem Pyridin reduziert wird (s. Abb. 1).

Wie die nachfolgenden chemischen Umwandlungen des Aluminiumradikals zeigen, bewirkt das Elektron schließlich eine reduzierende Dimerisierung des Pyridins zum Aluminium-Derivat des Tetrahydrobipyridyls.

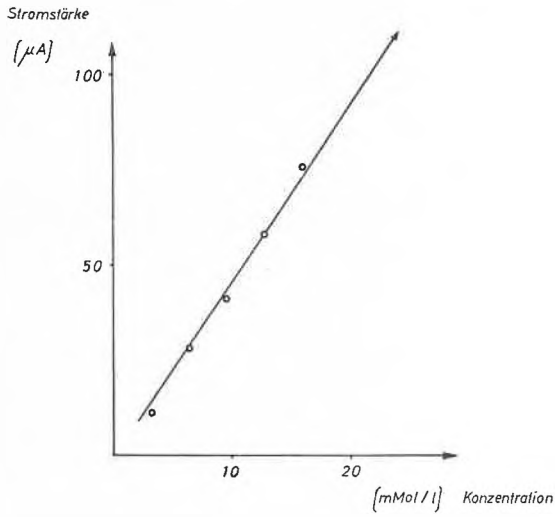


Abb. 1. Abhängigkeit der Stromstärke von der Konzentration an Aluminiumchlorid in Pyridin[18]. Tropfende Hg-Kathode; Pt-Anode; Bezugselektrode: Pt; Grundelektrolyt: Tetrabutylammoniumbromid 0,6 mol in Pyridin

Erstaunlicherweise haben ELVING und Mitarbeiter[17], die schon vor uns die elektrochemische Reduktion von Aluminiumchlorid in Pyridin untersuchten, völlig andere Produkte, die aus Spaltungen der N—C-Bindung des Pyridins stammen, erhalten. Da, auch bei Abwesenheit echter metallorganischer Bindungen von Metall und C-Atomen, die Aluminium-Pyridin-Radikale und deren Folgeprodukte äußerst luftempfindlich sind, kann hier in unterschiedlichen Arbeitstechniken der Grund für die verschiedenen Ergebnisse liegen.

Organoaluminium-Komplexe mit aromatischen Kohlenwasserstoffen

Pyridin kann also im Gegensatz zu anderen *n*-Donatoren (z. B. Äthern und aliphatischen tertiären Aminen) Aluminium-Radikale kurzfristig stabilisieren und so eine Aluminium-Ausscheidung verhindern, weil es außer als Elektronen-Donator auf Grund seines π-Elektronensystems auch als Elektronen-Akzeptor wirken kann. Die beiden Funktionen, die das Pyridin in sich vereinigt,

lassen sich auf zwei verschiedene Verbindungen verteilen, von denen jede nur eine der geforderten Eigenschaften besitzt. Äther sind nur Donatoren. Als Elektronen-Akzeptoren ohne wesentlichen Donatorcharakter lassen sich

1. aromatische Kohlenwasserstoffe,
2. elektronenaffine Olefine, z.B. Phenyläthylene, sowie
3. konjugierte Diolefine

mit Erfolg einsetzen.

Naphthalin als Komplexbildner

Neben dem elektrischen Strom wurde für diese Reaktionen in den Alkali-Metallen ein anderes geeignetes Reduktionsmittel gefunden.

Bei der elektrochemischen Reduktion wurde, um ausreichende Stoffumsätze bei den relativ schlechten Leitfähigkeiten zu erzielen, Alkali-tetraäthyl-aluminium als Leitsalz benutzt; außerdem mußten in einigen Fällen Kathoden- und Anodenraum durch ein Diaphragma getrennt werden.

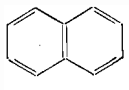
Vom Natrium[19,20] und vom Lithium[21] war bekannt, daß diese Metalle mit Trialkylaluminium zu Natrium- bzw. Lithium-tetraalkylaluminium reagieren, außerdem entsteht Aluminium-Metall:

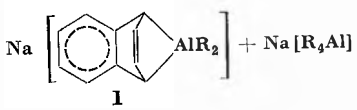
(6) $$3M + 4R_3Al \rightarrow 3M[R_4Al] + Al$$

$R = C_2H_5$ bzw. andere Alkylreste

Kalium reagiert im Grunde analog, hier stören für eine Darstellung von Kalium-tetraäthylaluminium Folgereaktionen des Kaliums mit dem gebildeten Komplex. Diese Reaktionen unterbleiben bei Natrium und Lithium.

Führt man diese Reaktion bei Gegenwart einer äquivalenten Menge Naphthalin in THF oder Äther durch, so erhält man ebenfalls Natrium-tetraäthyl-aluminium, jedoch nur 50%, bezogen auf umgesetztes Natrium. Aluminium-Metall erscheint nicht bzw. nur in ganz untergeordneter Menge, und statt dessen erhält man eine in Äther schwerlösliche, kristalline, gelbe Komplexverbindung mit der Struktur eines Natrium-1,4-diäthyl-aluminium-1,4-dihydronaphthalins (**1**)[22]:

(7) $2Na + 2R_3Al \cdot OR_2 +$  →

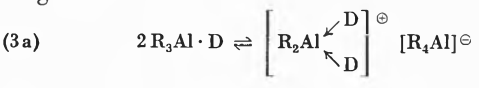


$R = C_2H_5$

1

Die Verbindung (**1**) zeigt in γ-Picolin das einfache Molekulargewicht; das H-NMR-Spektrum in Pyridin-d_5 besitzt die beiden zu erwartenden Dubletts bei 4,32 ppm für die olefinischen und bei 7,01 ppm für die an Aluminium gebundenen cycloaliphatischen Protonen[22].

Da die beiden Organoaluminium-Komplexe aus Reaktion (7) eine Dialkyl- und eine Tetraalkylaluminiumgruppe besitzen, erscheint es sicher, daß das Trialkylaluminiumätherat aus seiner dissoziierten Form heraus reagiert hat:

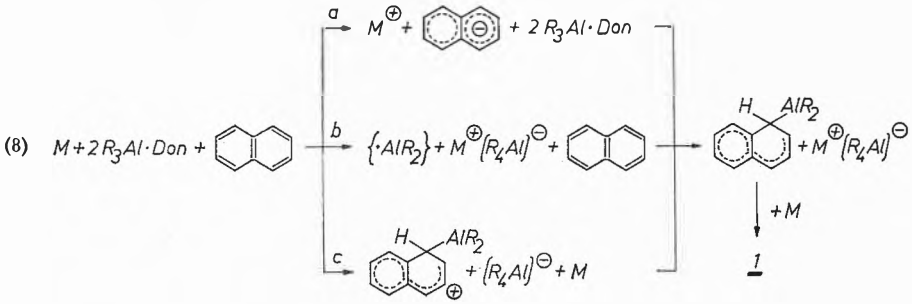
(3a) 

$D = (C_2H_5)_2O$; THF

Noch fehlen jedoch geeignete Versuche, die für Reaktion (7) die Frage entscheiden, ob das Dialkylaluminium-Kation oder das Naphthalin leichter reduzierbar ist und wer von beiden das Elektron vom Natrium übernimmt.

Erste Ergebnisse der Polarographie von Triäthylaluminium und von Naphthalin in Pyridinlösung mit Tetrabutylammoniumbromid als Leitsalz lassen nur das Halbstufenpotential der Aluminiumspezies (bei $\sim -1{,}6$ Volt) erkennen[18], jedoch nicht das des Naphthalins ($> -2{,}4$ Volt). Bei Lösungen elektronenaffinerer Kohlenwasserstoffe (z.B. von Anthracen und Tetracen) in Pyridin wird deren Halbstufenpotential durch Zusatz von Triäthyl-aluminium in positiver Richtung verschoben, jedoch in der Halbstufenhöhe durch die Aluminium-Konzentration wenig beeinflußt.

Für die Reaktion von Trialkylaluminium mit Alkalimetallen bei Gegenwart von elektronenaffinen Kohlenwasserstoffen kann somit für den ersten Reaktionsschritt neben den beiden bereits diskutierten (a) und (b) auch eine Vorkomplexierung (c) – ähnlich wie beim starken Komplexbildner Pyridin – nicht ganz ausgeschlossen werden:

(8) 

Anwendung eines HMO-Modells

Seit den Anfängen der MO-Theorie in der auf E. HÜCKEL[24] zurückgehenden Form sind die aromatischen Verbindungen Musterbeispiele für die Anwendung dieser Theorie. Dies gilt besonders auch für die bei der Elektronenaufnahme entstehenden Radikal-Anionen der Aromaten.

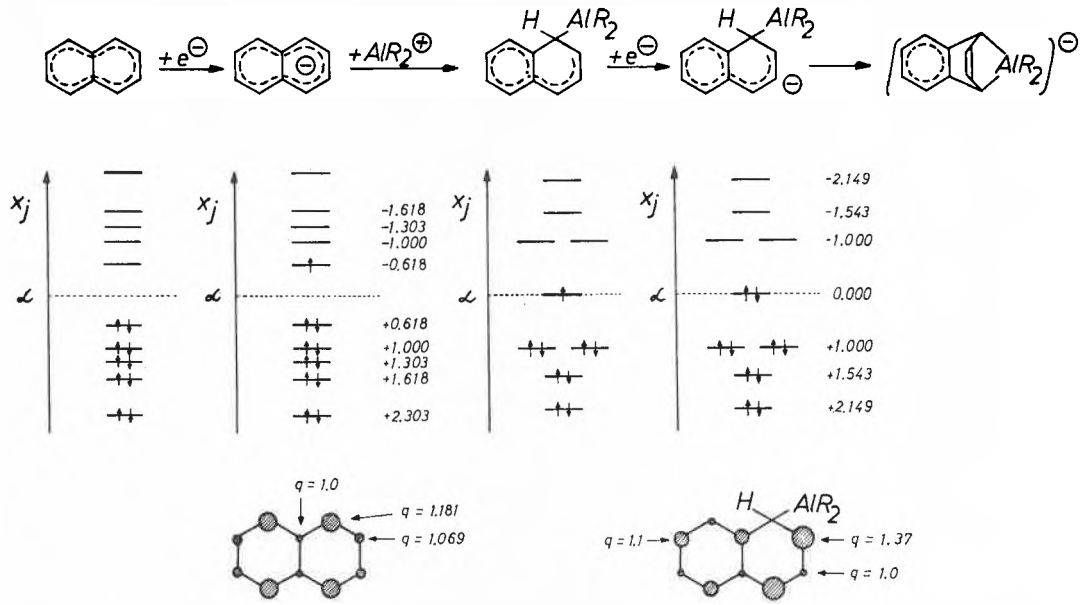


Abb. 2. HMO-Schema zur Bildung von (1). q = Ladungsordnung, zur Berechnung, s. Zitat [23a], S. 369, 129

Nach dem HMO-Modell wird von einem π-Elektronensystem ein neueintretendes Elektron im energetisch niedrigsten nicht oder nicht voll besetzten Molekül-Orbital aufgenommen; beim Naphthalin ist es das antibindende Molekül-Orbital mit dem Eigenwert-Koeffizienten $-0{,}618$. Je energetisch tiefer dieses Orbital liegt, um so leichter ist der Kohlenwasserstoff reduzierbar[23].

Es wurde nun versucht, am Beispiel der Reaktion von Natrium, Triäthyl-aluminium und Naphthalin ein HMO-Modell zu entwickeln, wozu Modellvorstellungen über den Verlauf der polarographischen Reduktion von Aromaten anregten[23a]. Wie später noch gezeigt werden wird, erwies sich dieses HMO-Modell als sehr fruchtbar zur Erklärung von Reaktionsverlauf und Reaktionsprodukten bei Reaktionen mit anderen Kohlenwasserstoffen und erlaubt sowohl die Auswahl geeigneter Reaktionspartner wie auch die Vorhersage, an welchen Positionen das Aluminium mit hoher Wahrscheinlichkeit gebunden sein wird.

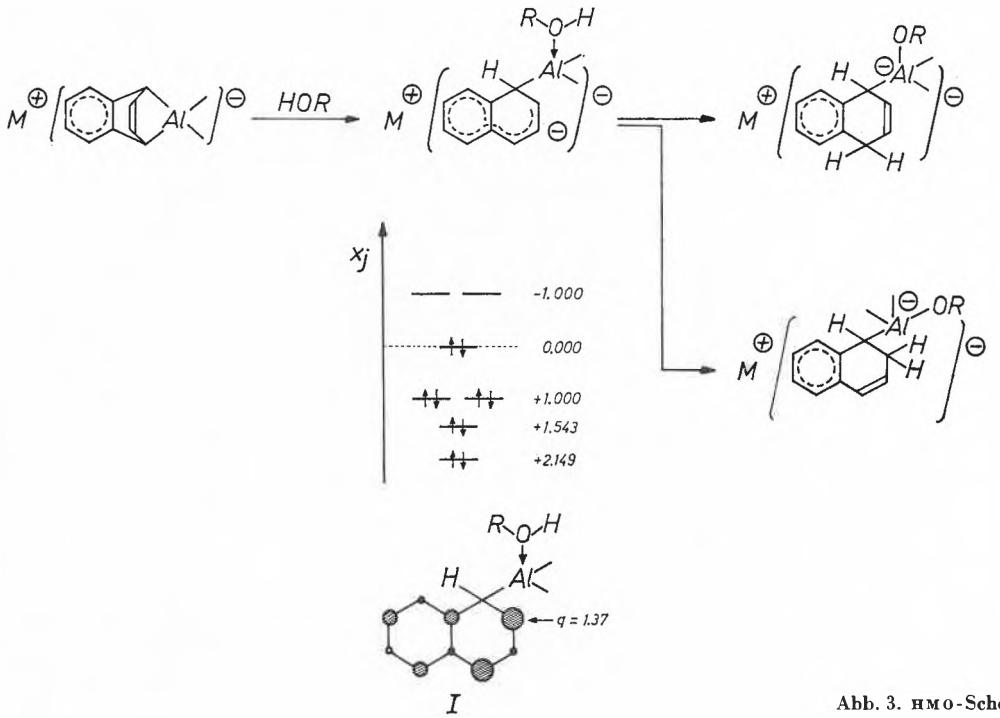
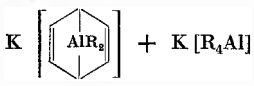


Abb. 3. HMO-Schema für die Protonolyse von (1)

Ungeachtet der Unsicherheiten über den wahren Reaktionsverlauf bei der Reaktion von Natrium mit Triäthyl-aluminium bei Gegenwart von Naphthalin wird für das HMO-Schema angenommen, daß der Kohlenwasserstoff zunächst durch Aufnahme eines Elektrons in sein Radikalanion übergeht. Durch die höchste Ladungsordnung q im Anion ist damit die Stelle festgelegt, an die das Diäthyl-aluminium-Kation sich addiert. Durch Knüpfung einer Al—C-Bindung kann dann ein neues π-Elektronensystem entstehen, das, da es sich um ein alternierendes System[23a] mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen und von Zentren handelt, ein einzelnes Elektron in einem nichtbindenden Molekül-Orbital besitzt und daher leichter reduzierbar als das Naphthalin-Anion ist (Abb. 2). Diese weitere Elektronenaufnahme durch das Radikal würde zu einem Carbanion führen, dessen Ladungsdichte an den Positionen 2 und 4 am größten ist, und zwar bei Vernachlässigung des Einflusses durch die Diäthyl-aluminium-Gruppe gleichwertig in beiden Stellungen. Wohl überwiegend aus sterischen Gründen – die Bildung eines Fünfringes ist gegenüber der eines Dreiringes bevorzugt – erscheint es plausibel, daß die Verknüpfung der Diäthyl-aluminium-Gruppe nur mit dem C-Atom in Position 4 erfolgt und damit (1) bildet. Für die Protonolyse der metallorganischen Verbindung würde dieses Argument nicht mehr gelten. Auf den ersten Blick sollte die Protonolyse von (1) zur Bildung von 1,4-Dihydronaphthalin führen; man erhält jedoch Mischungen von 1,4- und 1,2-Dihydro-naphthalin, je nach Lösungsmittel und Bedingungen in wechselnden Verhältnissen. Wendet man das HMO-Modell auch auf die Reaktion von (1) mit Alkohol oder Wasser unter der Annahme an, daß zunächst durch Bildung eines Donator-Akzeptor-Komplexes *eine* Al—C-Bindung gelöst wird, so würde ein π-Elektronensystem mit den höchsten Ladungsdichten in den Positionen 2 und 4 entstehen. Die Addition der Protonen an die gleichwertigen Stellungen 2 und 4 sollte folglich zu einer 1 : 1-Mischung der beiden Isomeren führen (Abb. 3). Tatsächlich erhält man 1,2- und 1,4-Dihydro-naphthalin im Verhältnis 1,2 : 0,8 bis 1,4 : 0,6[22].

Anthracen ist elektronenaffiner als Naphthalin. Anhand eines ganz analogen HMO-Schemas, wie es bei Naphthalin entwickelt wurde, läßt sich auch der sterische Ablauf der glatt verlaufenden Reaktion zwischen Natrium, Anthracen und Triäthyl-aluminium beschreiben: die Diäthyl-aluminium-Gruppe überbrückt die 9- und 10-Stellung im Dihydroanthracen. Bei der Protonolyse von (2) wird 9,10-Dihydroanthracen erhalten, in dem Zwischenprodukt (II) gibt es neben der Position 10 kein alternatives Zentrum hoher Ladungsordnung, ganz im Gegensatz zu dem Dihydronaphthalin-System (I), s. Abb. 3.

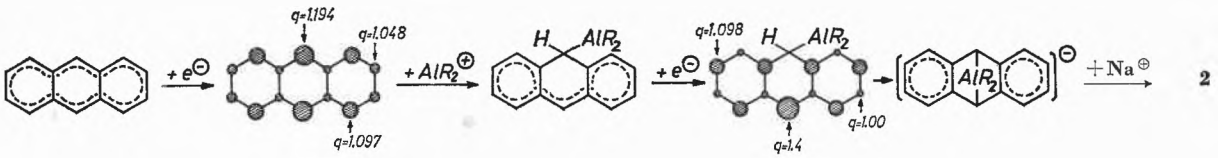
Benzol ist wesentlich weniger elektronenaffin als Naphthalin, und so reicht Natrium zwar als Reduktionsmittel für die Aluminium-Verbindung aus, nicht jedoch für die Übertragung eines Elektrons auf das Benzol: Natrium, Benzol und Triäthylaluminium bilden Natrium-tetraäthyl-aluminium und Aluminium gemäß Gl. (6), Benzol bleibt unumgesetzt. Besser als Reduktionsmittel geeignet ist Kalium, von dem bekannt[25] ist, daß es bei —80 °C in Dimethoxyäthan Benzol zum Monoanion reduziert. Das Benzolradikal-anion kann durch sein ESR-Spektrum nachgewiesen werden. Man findet es als Zwischenprodukt auch in Reaktionsmischungen von Kalium, Triäthylaluminium und Benzol in THF bei —80 °C. Innerhalb weniger Tage geht bei —80 °C alles Kalium in Lösung, und man erhält eine Lösung der Komplexverbindung (3)[22] zusammen mit Kalium-tetraäthyl-aluminium:

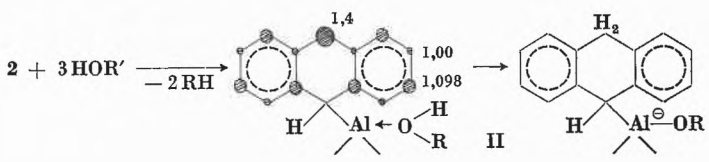
(11) $2K + 2R_3Al \cdot THF +$ $\xrightarrow[-80°]{THF}$  $+ K[R_4Al]$

3

(3) verhält sich beim Erwärmen unterschiedlich.

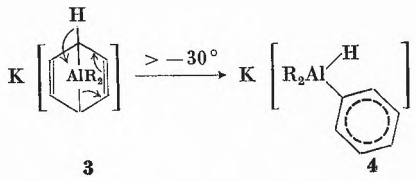
Wird die Reaktionslösung sehr rasch von —80 auf etwa —15 °C erwärmt, so scheidet sich Kalium-Metall aus; die Reaktion, die zur Komplexbildung führt, scheint reversibel zu sein. Das wird bei den Komplexen mit den elektronenaffineren Naphthalin und Anthracen nicht beobachtet. Die Komplexverbindung des Naphthalins (1) zerfällt erst beim Erhitzen auf > 140 °C, dabei entstehen Aluminium-metall und Naphthalin.

(9) 

(10) 

Erwärmt man die Benzol-Reaktionsmischung langsam auf oberhalb —30 °C, so erfolgt eine irreversible Umlagerung von (3) unter Wanderung eines Hydrid-Was-

serstoffs vom Cyclohexadienyl-Rest an das Aluminium; der Kohlenwasserstoff-Rest wird zur Phenylgruppe:

(12) 

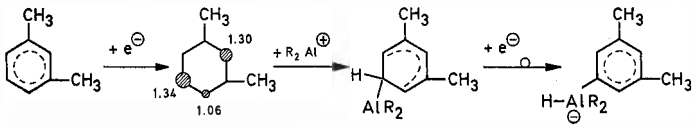
3 4

(3) und (4) unterscheiden sich charakteristisch durch ihre Hydrolyseprodukte. (3) bildet Cyclohexadien, (4) eine 1 : 1-Mischung von Wasserstoff und Benzol.

Die Reaktion von Kalium mit Triäthyl-aluminium und Benzol bei +20 °C führt zu (4) und Kalium-tetraäthyl-aluminium.

Wie empfindlich der sterische Verlauf der Reaktion zwischen Alkalimetall, Trialkyl-aluminium und einem Aromaten auf unterschiedliche Ladungsdichten im Kohlenwasserstoff-anion reagiert, soll am Beispiel des Toluols demonstriert werden.

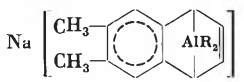
Führt man die Umsetzung von Kalium und Triäthyl-aluminium mit Toluol in THF bei 20 °C durch, so erhält man – analog wie beim Benzol – komplexes Kalium-diäthyl-tolyl-aluminium-hydrid und Kalium-tetraäthyl-aluminium. Mit Deuteriumoxid können die von Aluminium besetzten Positionen markiert werden; es entsteht ein Gemisch von *m*-, *o*- und *p*-Deuterotoluol im Verhältnis 60 : 30 : 10. Die Bevorzugung der Positionen in der Reihenfolge *meta* > *ortho* > *para* für die Bindung des Aluminiums läßt sich aus den fallenden Werten für die Ladungsordnungen im Toluol-Anion bereits ableiten:

(14) 

Methyl-Substitution im Benzol führt zur Verminderung der Elektronenaffinität des Kohlenwasserstoffs. Daher verschlechtern sich auch die Ausbeuten an komplexer Aluminium-Verbindung. So wird mit Kalium, Triäthylaluminium und Dimethylbenzol (Xylol) bereits aus 20 bis 40% des umgesetzten Kaliums Aluminium-Metall durch die Nebenreaktion nach Gl. (6) gebildet, und mit Hexamethylbenzol findet keine Reaktion unter Einbeziehung des Kohlenwasserstoffs mehr statt.

Der mit *m*- und *p*-Dimethylbenzol richtig reagierende Anteil führt zu Reaktionsprodukten, in denen das Aluminium in der Position gebunden ist, die sich aus der Bestimmung der Ladungsordnungen im Kohlenwasserstoff-anion vorhersehen läßt:

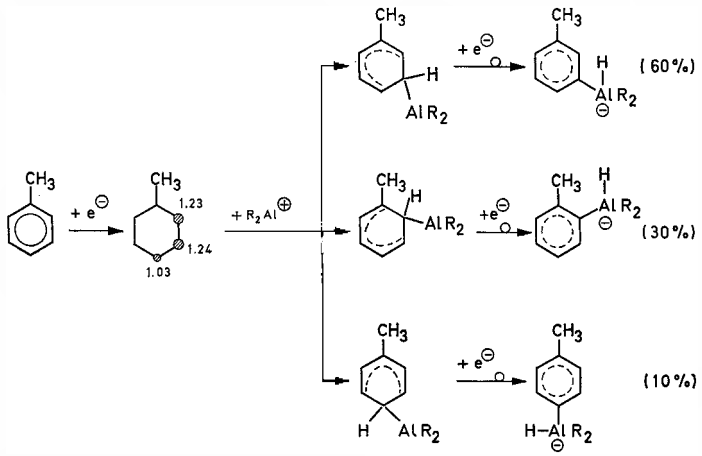
In partiell durch Methylgruppen substituierten Naphthalinen bewirkt die Verminderung der Elektronenaffinität im substituierten Ring, daß die Diäthyl-aluminium-Gruppe nur im unsubstituierten Ring gebunden wird, z. B. entsteht aus 2,3-Dimethylnaphthalin[22]:



5

Untersuchung der Komplexbildung mit zyklischen (4N + 2) π-Elektronensystemen

Es zeigte sich jedoch im Verlauf der Untersuchungen, daß die Forderung nach möglichst hoher Elektronenaffinität für den an Aluminium zu komplexierenden Kohlenwasserstoff in einer Richtung eingeschränkt werden muß.

(13) 

Cyclooctatetraen ist ein sehr elektronenaffiner Kohlenwasserstoff, der mit Alkalimetall glatt zu den Dialkali-Verbindungen reagiert[26]. Dieser ungesättigte Kohlenwasserstoff sollte daher für die Komplexierung an Organoaluminium ein besonders geeigneter Reaktionspartner sein. Bei der Durchführung des Experimentes wurde jedoch nur die Dialkali-Verbindung des Cyclooctatetraens, aber kein Aluminium-Komplex erhalten[27].

Das Dianion des Cyclooctatetraens ist ein Ringsystem mit 10 π-Elektronen; es gehorcht damit der Hückel-Regel, nach der zyklische $(4N + 2)$ π-Elektronensysteme besonders stabil sein sollen. Die Reaktion des primär gebildeten Mono-anions des Cyclooctatetraens zum stabilen Dianion scheint daher sehr viel rascher als die Addition des Diäthylaluminium-Kations an das Monoanion abzulaufen ($k_1 \gg k_2$ in Gl. 17). Der außerordentlich leichte Übergang vom Mono- ins Dianion zeigt sich auch in der Gleichgewichtslage für das Disproportonierungsgleichgewicht (15), dessen Konstante zu 10^{-8} bis 10^{-9} bestimmt wurde[28].

(15) $$C_8H_8 + [C_8H_8]^{2\ominus} \rightleftarrows 2\,[C_8H_8]^{\ominus}$$

Die Verhältnisse sind hier völlig verändert gegenüber dem System mit Naphthalin-anion, dessen Disproportionierungsgleichgewicht weitgehend auf der Seite des Monoanions liegt[29]:

(16) $$C_{10}H_8 + [C_{10}H_8]^{2\ominus} \rightleftarrows 2\,[C_{10}H_8]^{\ominus}$$

Im Dianion des Cyclooctatetraens sind die Ladungen beider zusätzlichen Elektronen gleichmäßig auf die 8 Kohlenstoffzentren verteilt (Gl. 17). Da keine Zentren höherer Ladungsdichte vorliegen, ist die Neigung des Dianions, gegenüber dem Diäthyl-aluminium-Kation als Elektronen-Donator zu wirken, sehr gering. Daher wird keine Komplexierung beobachtet. Ähnliche Überlegungen gelten auch für das Cyclopentadienyl-anion, einem zyklischen 6π-Elektronensystem, das auch der Hückel-Regel gehorcht. Die Ladungen der 6π-Elektronen sind gleichmäßig auf 5 Kohlenstoffzentren verteilt.

Mischungen von Cyclopentadien, Alkalimetall und Trialkyl-aluminium reagieren in THF unter Wasserstoffentwicklung zu Alkalicyclopentadienyl. Komplexierung an Aluminium findet unter diesen Bedingungen nicht statt[27]. Bei Abwesenheit eines Äthers löst sich Alkalicyclopentadienyl – wohl unter Komplexbildung – in Triäthyl-aluminium auf; mit Äther (bzw. THF) wird der Komplex wieder gespalten:

(18) $$2Na + 2R_3Al \cdot THF + 2C_5H_6 \xrightarrow[THF]{-H_2} 2NaC_5H_5 + 2R_3Al \cdot THF \xrightarrow{+\,2\,THF}$$

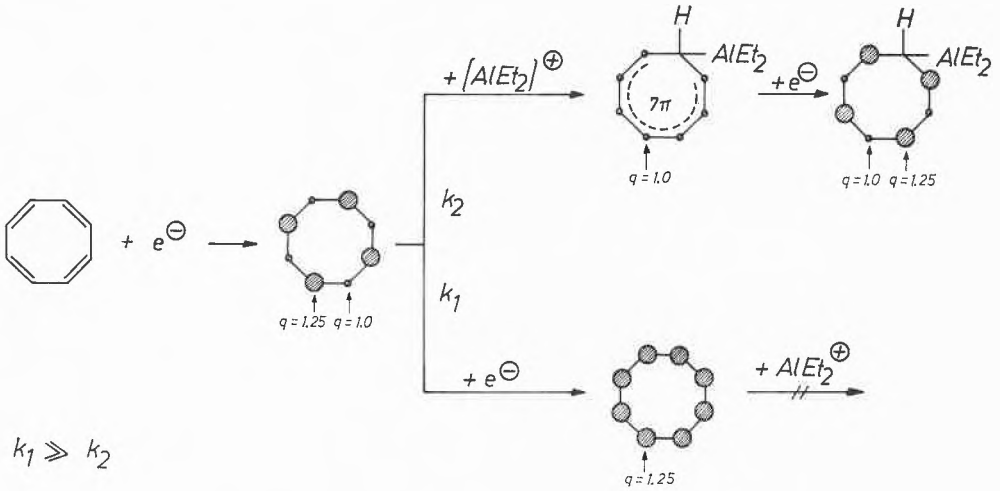
(19) $$2NaC_5H_5 + 2R_3Al \rightarrow 2Na\,[R_3AlC_5H_5]$$

Elektronenaffine Äthylenderivate als Komplexbildner

Für vergleichbare π-Elektronensysteme läßt sich das Reduktionspotential (polarographisches Halbstufenpotential) als lineare Regression des Koeffizienten des niedrigsten antibindenden Molekül-Orbitals darstellen[30] (s. Abb. 4). Danach sollten Stilben (1,2-Diphenyl-äthylen) und Tolan (1,2-Diphenylacetylen) in ihrer Elektronenaffinität in etwa dem Anthracen, Butadien-(1,3) und Styrol (Phenyl-äthylen) dem Naphthalin und Äthylen dem Benzol entsprechen. Die Analogie von Äthylen und Benzol kann nur mit starker Einschränkung gelten, da beide π-Elektronensysteme nicht vergleichbar sind. Der Versuch, Äthylen mit Alkalimetall und Trialkyl-aluminium umzusetzen, zeigt dann auch sofort, daß Äthylen wesentlich schwerer reduzierbar ist als Benzol.

Es gelang nur, mit Lithium und Trimethylaluminium in THF bei $\sim -10\,°C$ ein Reaktionsgemisch zu erhalten, dessen Zusammensetzung – ohne weitere Versuche zur Auftrennung – dem nach Gl. (20) erwarteten Ergebnis entsprach: bei der Alkoholyse wurden Methan und Äthan

(17)



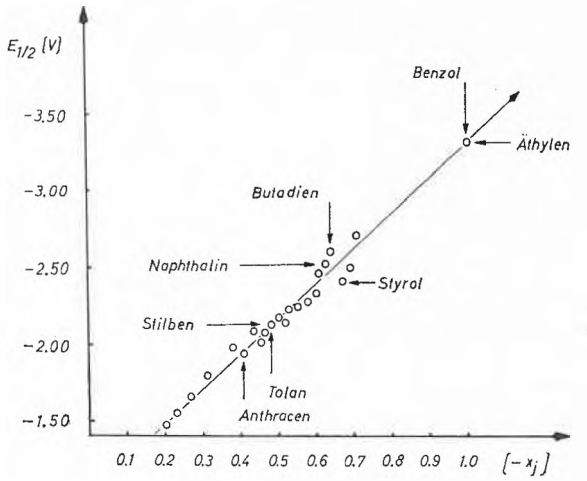


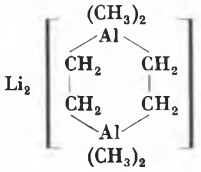
Abb. 4. Regression von polarographischem Halbstufenpotential ($E_{1/2}$) und HMO-Eigenwert-Koeffizienten (x_j). Die Werte für Benzol und Äthylen sind extrapoliert

annähernd im richtigen Verhältnis 6,5 : 1 (Ber. 6 : 1) gefunden[27].

(20) $2\,Li + 2\,(CH_3)_3Al \cdot THF + C_2H_4 \xrightarrow{-10°} Li[(CH_3)_4Al] + Li\left[\begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ Al \\ | \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right]$

6a

Die Beschreibung von (**6a**) als Alumina-cyclopropan-Derivat ist rein formal und nicht experimentell gesichert. Es kann sich auch um ein dimeres Anion mit Sechsringstruktur



oder um ein hochmolekulares Anion handeln:

$$Li_n\left[\begin{matrix} (CH_3)_2 \quad\quad (CH_3)_2 \\ -CH_2CH_2Al(-CH_2CH_2Al-)_{n-1} \end{matrix}\right]$$

Die Bildung von 1.2-Bis-[dichloraluminium-]äthan[31] aus Aluminiumchlorid, Äthylen und Kalium basiert wahrscheinlich auf einer analogen Reaktion:

$$2\,K + 2\,AlCl_3 + C_2H_4 \rightarrow 2\,KCl + Cl_2Al—CH_2CH_2—AlCl_2$$

Besser als Äthylen für die Komplexierung an Aluminium geeignete Olefine sind Phenyl-substituierte Äthylene, z. B. Styrol und Stilben. Vom Styrol ist durch klassische Arbeiten bekannt, daß dieser Kohlenwasserstoff durch Alkalimetalle in einer stufenweise verlaufenden metallorganischen Reaktion polymerisiert. Der erste Schritt, die Bildung der metallorganischen Verbindung:

(21) $Na + C_6H_5CH=CH_2 \rightarrow Na^{\oplus}[C_6H_5\bar{C}H—\dot{C}H_2]^{\ominus}$

verläuft offenbar viel langsamer als die nachfolgenden Polymerisationsschritte,

(22) $Na^{\oplus}[C_6H_5\bar{C}H—\dot{C}H_2]^{\ominus} + n\,C_6H_5CH=CH_2 \rightarrow$

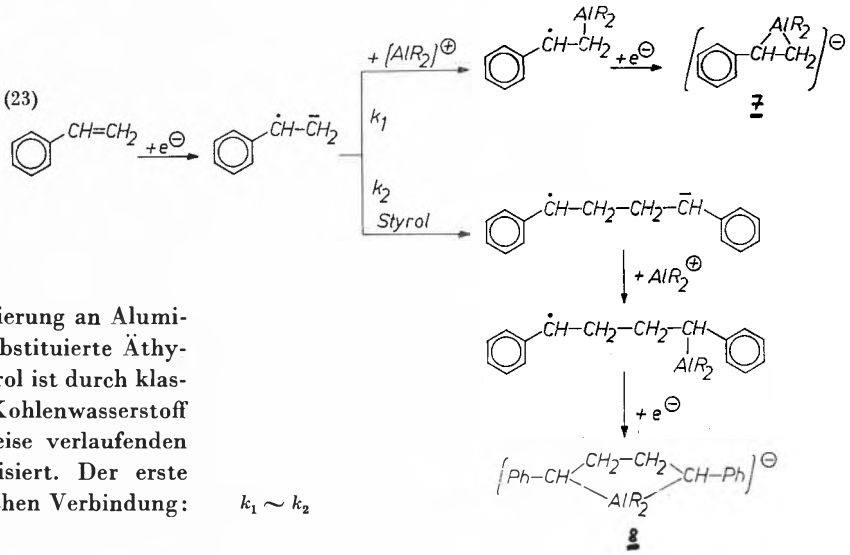
$Na^{\oplus}[C_6H_5\bar{C}H—CH_2—\langle CH_2—CH(C_6H_5)\rangle_{n-1}—CH_2—\dot{C}H(C_6H_5)]^{\ominus}$

und so ist es bisher nicht gelungen, das primäre Di-natrium-styrol zu isolieren.

Dagegen gibt es eine Reihe von Methoden, derartige instabile oder sehr reaktive alkaliorganische Verbindungen indirekt nachzuweisen. So fingen ZIEGLER und Mitarbeiter[32] das erste metallorganische Produkt der Reaktion von Lithium mit Butadien ab, indem sie die Umsetzung bei Gegenwart von N-Alkylanilin durchführten. Das Amin reagierte nicht mit dem Lithiummetall, zersetzte jedoch die metallorganische Verbindung zu Buten-(2) und Lithium-alkylanilid. WEYENBERG und Mitarbeiter[33–35] benutzen die «Eintopfreaktion» von Alkalimetall, ungesättigtem oder aromatischem Kohlenwasserstoff und Trimethyl-silicium-chlorid zur Silylierung der Kohlenwasserstoffe. Ihnen gelang es so z. B. auch, das Styroldianion als 1,2-Bis-[trimethylsilyl]-1-phenyl-äthan abzufangen, ebenso wie sie das wenig elektronenaffine Benzol in einer analogen Reaktion in das Bis-[trimethylsilyl]-cyclohexadien umwandeln konnten. Auch die Reduktionen von ungesättigten organischen Verbindungen durch Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak oder anderen solvatisierenden Lösungsmitteln gehören in diese Klasse von Reaktionen.

Setzt man eine 2 : 1-Mischung von Triäthylaluminium und Styrol in THF mit Kalium um (das Kalium wird in kleinen Stücken portionsweise zugegeben), so können neben Kalium-tetraäthyl-aluminium zwei Komplexverbindungen (**7**) und (**8**) mit $K^{\oplus}$ als Gegenion im Verhältnis 60 : 40 isoliert werden. Bei der Hydrolyse gibt (**7**) Äthylbenzol, (**8**) 1,4-Diphenylbutan. Die Addition des

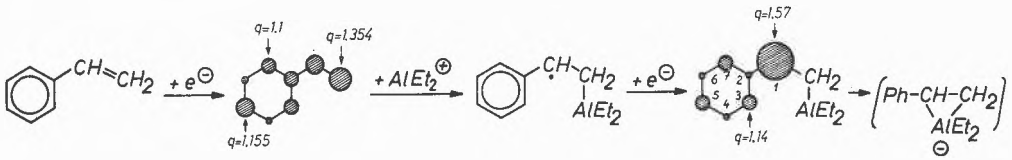
(23)



$k_1 \sim k_2$

Diäthylaluminium-Kations an das Styrol-monoanion scheint demnach etwa gleich schnell zu verlaufen wie die Reaktion von Styrol mit dem Monoanion (Gl. 23). Ändert man die Versuchsbedingungen und fügt man Triäthylaluminium in THF entsprechend dem Fortgang der Reaktion Styrol und Kalium zu, hält also auf diese Weise die stationäre Konzentration an Styrol klein, so erhält man neben Kaliumtetraäthylaluminium nur (7). Bei umgekehrter Versuchsführung, d.h. beim Zutropfen von Triäthyl-aluminium-tetrahydrofuranat zu einer Mischung von Kalium und Styrol, findet man bei der Hydrolyse neben wenig Äthylbenzol 1,4-Diphenyl-butan aus (8) und Dihydro-oligomere des Styrols mit dem um 2 vermehrten 3-, 4-, 5- und 6fachen Molekulargewicht des Styrols[27].

(24)



Entsprechend dem HMO-Schema (24) wird die Diäthyl-aluminium-Gruppe an der Stelle höchster Ladungsordnung im Styrol-monoanion angelagert. Das intermediär auftretende Radikal, das sich ebenso wie die analogen Aluminium-Derivate der Kohlenwasserstoff-Radikale bisher nicht nachweisen ließ, besitzt ein π-Elektronensystem analog dem Benzylradikal; durch Aufnahme eines weiteren Elektrons in das einfach besetzte nichtbindende Molekül-Orbital entsteht ein Carbanion mit der höchsten Ladungsordnung in Position (1). Ob es jetzt allerdings zur letzten Verknüpfung von Al und C und damit zur Ausbildung einer Alumina-cyclopropan-Struktur kommt, muß vorläufig offen gelassen werden. Im ^{1}H-NMR-Spektrum (Abb. 5a) sind die Signale der Phenylprotonen beträchtlich nach höheren Feldern hin verschoben, und zwar das *meta*-ständige Proton von 2,8 nach 3,12 ppm, das *o*-Proton von 2,8 nach 3,33 ppm und vor allem das *p*-Proton von 2,8 nach 3,75 ppm. Aus dieser starken Abschirmung kann man auf eine erhöhte Ladungsdichte im Phenylrest und hier besonders in der *p*-Position schließen.

Ein sehr ähnliches Spektrum (Abb. 5b) für die Phenylprotonen, mit noch wesentlich stärkerer Abschirmung, zeigt Benzyl-Lithium[38] in THF-Lösung. Aus der Größe der chemischen Verschiebung relativ zu der Lage der Protonen des in THF gelösten Benzols und bei Annahme einer Verschiebung um 10 ppm pro Elektron[39] ergeben sich für die Positionen im Phenylrest die in Tabelle 1 angegebenen zusätzlichen Ladungen. Aus dem Vergleich mit den für Benzyl-Lithium und den nach der HMO-Methode berechneten Werten folgt, daß es sich bei (7) sicher nicht um eine reine Carbanion-Struktur handelt.

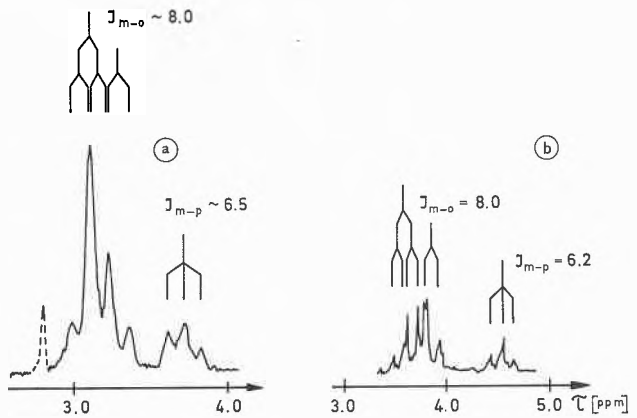


Abb. 5. H-NMR-Signale der Phenylgruppen: a) für (7) in THF; b) für Benzyl-Lithium[38]. 60 MHz; innerer Standard: $(CH_3)_4Si$

Tabelle 1. Vergleich der zusätzlichen Ladungen an verschiedenen Positionen im Phenylrest

in Position	7	Benzyl-Li	Benzyl-anion nach HMO-Methode
ortho	0,05	0,12	0,14
meta	0,03	0,10	0,00
para	0,095	0,18	0,14

Tolan ist elektronenaffiner als Anthracen (s. Abb. 4), es läßt sich daher mit Alkali-anthracen in sein Monoanion überführen:

(25) $[C_{14}H_{10}]^{\ominus} + C_6H_5C{\equiv}CC_6H_5 \rightarrow C_{14}H_{10} + [C_6H_5\dot{C}{=}\bar{C}C_6H_5]^{\ominus}$

(26) $2\,[C_6H_5\dot{C}{=}\bar{C}C_6H_5]^{\ominus} \rightarrow \left[\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5\bar{C}{=}C{-}C{=}\bar{C}C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{array}\right]^{2\ominus}$

Das Monoanion dimerisiert sich rasch zum Dianion (Gl. 26), das bei der Hydrolyse 1,2,3,4-Tetraphenyl-butadien-(1,3) gibt. Zum gleichen Dianion gelangt man, wenn Tolan und Lithium im Molverhältnis 1 : 1 umgesetzt werden. Arbeitet man mit Lithium im Überschuß, so ist das Hauptprodukt der Hydrolyse wahrscheinlich 1,2,3-Triphenylnaphthalin[40–42].

Arbeitet man bei Gegenwart von Trialkyl-aluminium, so können durch Komplexierung die Folgereaktionen des Tolan-anions unterdrückt werden. Es wurde bereits erwähnt, daß Trialkyl-aluminium bei Abwesenheit von Donatoren nur eine äußerst geringe Leitfähigkeit besitzt und daher auch nur in ganz geringem Maße in Ionen dissoziiert sein kann. Tolan reagiert dementsprechend in Benzol als Lösungsmittel mit Natrium und Triäthyl-

aluminium bei Abwesenheit von Äther zur Komplexverbindung (**9**), in der 2 Mole Trialkylaluminium an das Tolan-dianion gebunden sind[27]:

(27) $2Na + 2R_3Al + C_6H_5C{\equiv}CC_6H_5 \rightarrow Na_2 \left[\begin{matrix} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ & C{=}C & \\ R_2Al & & AlR_3 \end{matrix} \right]$

9

(**9**) ist ein sterisch einheitliches Produkt einer *cis*-Addition; das durch Hydrolyse erhaltene Stilben ist zu 93,5% *cis*-Stilben.

Die Addition von Trialkylaluminium an das Tolandianion gleicht in ihrem sterischen Ablauf der Addition von Dialkylaluminiumhydrid oder Trialkylaluminium an die C≡C-Dreifachbindung von Alkinen, die ebenfalls eine *cis*-Anlagerung ist[43].

Der Einfluß der Alkalimetalle und die Komplexierung von Butadien

Es wurde schon erwähnt, daß sich gegenüber manchen Systemen von Trialkylaluminium und Kohlenwasserstoff die Alkalimetalle unterschiedlich verhalten. Das ist verständlich, da bei der Verwendung der Alkalimetalle als Reduktionsmittel zunächst die Ionisierungsarbeiten aufgebracht werden müssen. Diese sinken für die Reaktion

(28) $M_{fest} \rightarrow M^{\oplus}_{Gas} + e^{\ominus}$

in der Reihenfolge Li (160 kcal) > Na (145 kcal) > K (121 kcal). Durch die Solvatation der Ionen werden die Solvatationsenergien frei, die – nimmt man als Vergleich die Hydratationsenergien der Ionen, da entsprechende Werte für die Größe der Solvatation durch beispielsweise THF nicht bekannt sind – ebenfalls in der Reihe $Li^{\oplus} > Na^{\oplus} > K^{\oplus}$ abnehmen:

(29) $M^{\oplus}_{Gas} + Solvens \rightarrow M^{\oplus}_{Solv}$

Die Summation beider Energien (die entgegengesetzte Vorzeichen haben) ergibt ein Maß für die Reduktionskraft. Da die Annahme der Ionisierungsarbeit vom Lithium zum Kalium und die Abnahme der Solvatationsenergie der Ionen von $Li^{\oplus}$ zum $K^{\oplus}$ sich gegenläufig auswirken, beobachtet man ein Minimum der Reduktionskraft beim Natrium. Durch die unterschiedliche Solvatation beeinflußt das Lösungsmittel die Wirksamkeit des Alkalimetalls. Dies läßt sich gut am Beispiel der Reaktion von Alkalimetall mit Trialkylaluminium und Butadien zeigen.

Natrium reagiert mit Butadien und Trimethylaluminium in THF bei −10 bis +10 °C zum Natrium-dimethylalumina-cyclopenten (**10**), das an 3 Mole THF gebunden kristallin anfällt[44].

Das H-NMR-Spektrum entspricht der Alumina-cyclopenten-Struktur (s. Abb. 6).

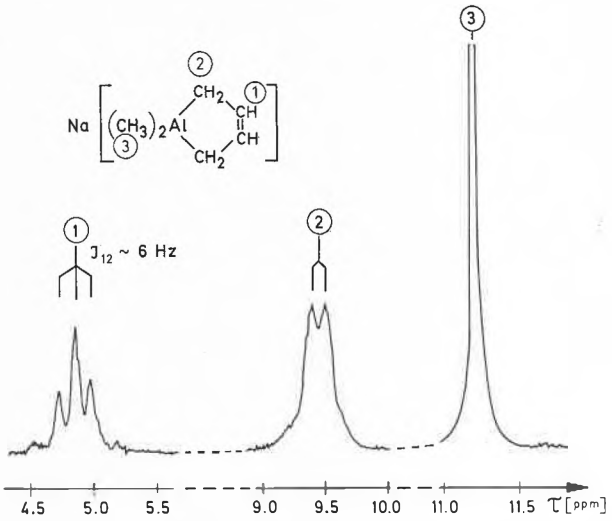
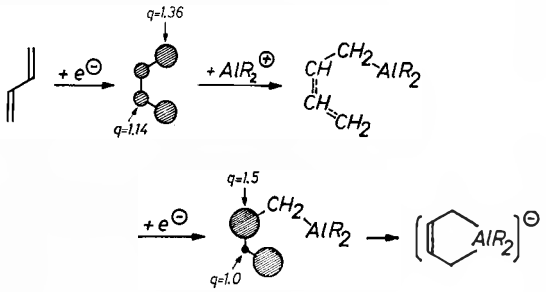


Abb. 6. H-NMR-Spektrum von (**10**) in THF-d_8; 60 MHz; innerer Standard: $(CH_3)_4$ Si

Das Reaktionsprodukt steht im Einklang mit dem HMO-Schema, nach dem die Dialkylaluminiumgruppe an die Stelle höchster Ladungsordnung im Kohlenwasserstoff-anion geht. Bei der Gleichwertigkeit der Positionen 2 und 4 entscheiden offenbar wiederum sterische Effekte die Verknüpfung von Aluminium mit dem C-Atom in der Stellung 4.

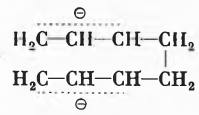
(30)



Verwendet man ein stärkeres Reduktionsmittel, indem man bei sonst gleichen Bedingungen an Stelle des Natriums Kalium oder bei Verbleib des Natriums an Stelle des THF das stärker solvatisierende Diglyme (2,2'-Dimethoxy-diäthyläther) einsetzt, so entsteht praktisch kein (**10**) bzw. die entsprechende Kalium-Verbindung, sondern ein Octadien-derivat des Aluminiums noch nicht genau bekannter Struktur, das jedoch nur aus zwei Butadien-Bausteinen entstanden sein kann. Verschärfte Reduktionsbedingungen begünstigen offenbar die Dimerisation der Butadien-anionen

(31) $2\,[H_2\bar{C}{-}CH{=}CH{-}\dot{C}H_2]^{\ominus}$

(32) $[H_2\bar{C}{-}CH{=}CH{-}\bar{C}H_2]^{2\ominus} + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$



bzw. die Reaktion des Butadien-dianions mit Butadien.

In dem noch stärker solvatisierenden Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) erhält man auch bei Gegenwart von Trialkylaluminium Butadien-Polymere.

Erniedrigt man die Reduktionskraft des Kaliums, d.h. löst man das Metall in Quecksilber zu einem ~0,5prozentigen Kaliumamalgam, so müssen jetzt 145 kcal/g-Atom für die Ionisierung des Kaliums aufgewandt werden, und dieser Wert entspricht ziemlich genau der Ionisierungsarbeit des Natriums mit 144,45 kcal/g-Atom.

(33) $K(Hg)_x \rightarrow xHg + K$ + 23,5 kcal

(34) $K \rightarrow K^{\oplus} + e^{\ominus}$ + 121,5 kcal

(35) $K(Hg)_x \rightarrow K^{\oplus} + e^{\ominus} + xHg$ + 145,0 kcal

Mit Kaliumamalgam[46], Triäthylaluminium und Butadien in Benzol als Lösungsmittel bleibt die Reaktion wieder auf der Stufe des Butadien-anions stehen. Wegen fehlender Dissoziation des Trialkylaluminiums in Benzol wird (**11**) gebildet, in dem 2 Mol Trialkylaluminium pro Butadien-dianion gebunden sind:

(36) $2K(Hg)_x + 2R_3Al + C_4H_6 \xrightarrow{\text{Benzol}} K_2[R_3Al{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}AlR_3]$

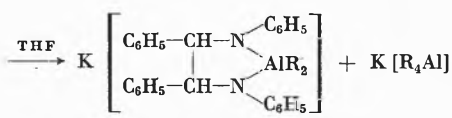
11

Natrium-Metall verhält sich, wie nach Vergleich der Ionisierungsarbeiten zu erwarten war, völlig analog und bildet die entsprechende Natriumverbindung.

Ungesättigte Systeme mit Heteroatomen

Die Komplexierung elektronenaffiner Kohlenwasserstoffe an die Diäthylaluminium-Gruppe läßt sich auch auf Mehrfachbindungssysteme mit Heteroatomen übertragen. Als Beispiel soll hier das Benzyliden-anilin dienen. Allerdings ist beim Anion dieses Imins die Tendenz zur Dimerisierung sehr stark, und so ist es bisher nur gelungen, die Komplexverbindung (**12**) des Dialkylaluminium-Kations an das Dianion des dimeren Benzylidenanilins zu isolieren[49]:

(37) $2K + 2C_6H_5{-}CH{=}N{-}C_6H_5 + 2\,R_3Al \cdot THF$

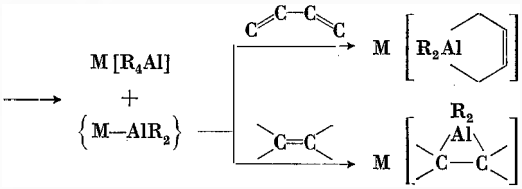


12

Ausblick

Formal entsprechen die in diesem Aufsatz behandelten Reaktionen der Addition eines – bisher hypothetischen – Alkali-dialkylaluminiums an elektronenaffine Doppelbindungssysteme:

(38) $2M + [R_2Al]^{\oplus} + [R_4Al]^{\ominus}$



Bei 1,3-Dienen erfolgt 1,4-Addition. Man erhält so aus Monoolefinen *bifunktionelle*, aus Diolefinen oder Aromaten *ungesättigte, bifunktionelle* Organoaluminium-Verbindungen. Die Stellen, an denen sich die Dialkylaluminiumgruppe addiert, lassen sich anhand der HMO-Schemata und einfacher Rechnungen bestimmen. Das HMO-Modell leistet hier dasselbe wie die Regel von MARKOWNIKOFF für die Vorherbestimmung der Additionsrichtung bei der von ZIEGLER und Mitarbeitern entdeckten Anlagerung von Al–H- bzw. Al–C-Bindungen in Dialkylaluminiumhydriden bzw. Trialkylaluminium-Verbindungen an 1-Alkene[50].

Für die neuen Komplexverbindungen kann man auf Grund der sehr reaktionsfähigen Bindung zwischen Aluminium und elektronenaffinem Kohlenwasserstoff eine Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten erwarten. Bei der Übertragung der von den *Alkyl*aluminium-Verbindungen her bekannten Reaktionen muß man beachten, daß sich der komplexgebundene elektronenaffine Kohlenwasserstoff bei manchen Reaktionen anders verhält als gesättigte aliphatische Alkylreste C_nH_{2n+1}.

① So wird bei der *Oxydation* von (**1**) Naphthalin, bei der von (**10**) Butadien gebildet, während bei Alkylaluminium-Verbindungen Sauerstoff zwischen C- und Al-Atom eingebaut wird und Aluminium-alkanolate[51] entstehen.

② Enthalten die Komplexe in Allylstellung gebundenes Aluminium – das ist immer bei der 1,4-Addition an 1,3-Diene der Fall –, so führt die *Protonolyse* nicht zu einheitlichen Reaktionsprodukten. Normalerweise findet sich nach der Hydrolyse einer aluminiumorganischen Verbindung der Wasserstoff an der vorher vom Aluminium besetzten Stelle. Man benutzt daher die Hydrolyse oder besonders die Deuterolyse auch zur Strukturaufklärung aluminiumorganischer Verbindungen. Bei – im

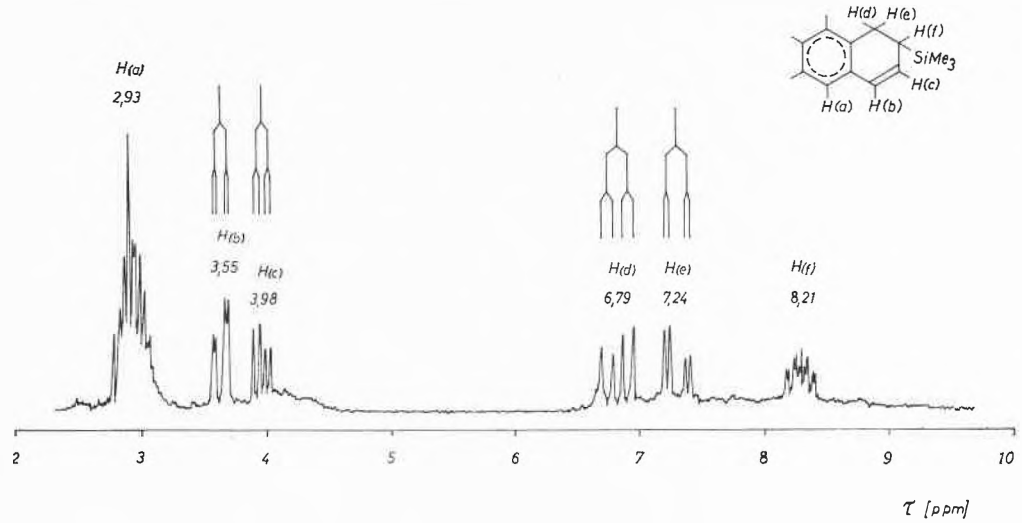


Abb. 7. H-NMR-Spektrum von (14) in Benzol-d_6; 100 MHz; innerer Standard $(CH_3)_4Si$. Kopplungskonstanten [Hz]:

J_{bc} 9,5; J_{de} 15,5
J_{cf} 5,5; J_{df} 8,5
J_{bf} 1,2; J_{ef} 4,5

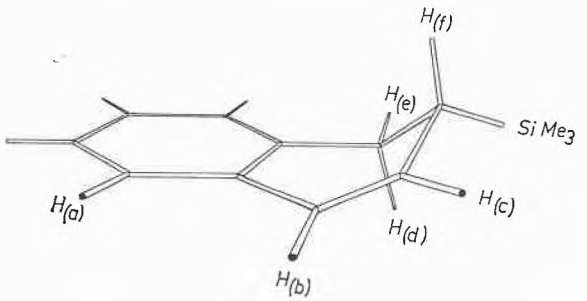


Abb. 8. Struktur von 2-Trimethylsilyl-1,2-dihydro-naphthalin (14)

weitesten Sinn – «Allyl»-Aluminium-Verbindungen $>AlCH_2-CH=CH-R$ gilt dies nicht mehr; vgl. auch das Verhalten von (1) (s. S. 186) bei der Protonolyse, die ein Gemisch von 1,2- und 1,4-Dihydronaphthalin liefert, und von (10), bei dem – je nach den Bedingungen – zwischen 95% Buten-(1) / 5% Buten-(2) und einer Mischung im Verhältnis 1 : 1 verschiedene Gemische beider Isomeren anfallen. Dieses Verhalten ist eine gemeinsame Eigenschaft von Allyl-aluminium-Verbindungen[52] und allgemein metallorganischer Allylverbindungen.

③ Alkali-tetraalkylaluminium-Verbindungen reagieren mit *Alkyl-halogenid*, z. B. Methyljodid, bei Normal- oder wenig erhöhter Temperatur überwiegend im Sinne folgender Reaktionsgleichung

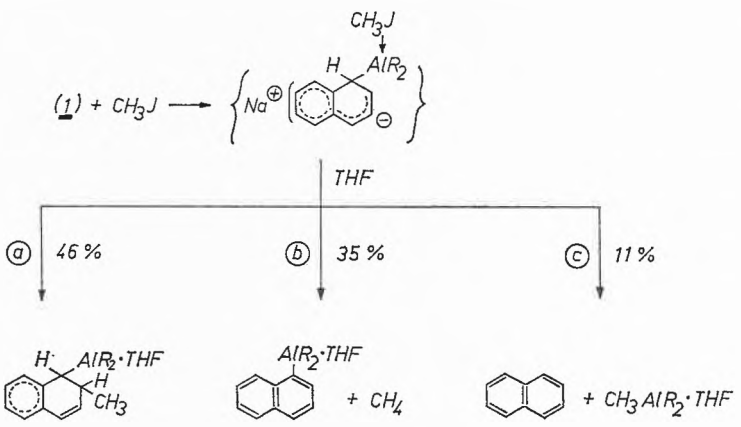
(39) $$M[R_4Al] + R'X \rightarrow MX + R_3Al + R{-}R'$$

Aus drei verschiedenen Reaktionsprodukten, die bei der Umsetzung von (1) mit Methyljodid erhalten werden, kann man schließen, daß sich das primäre, instabile Zwischenprodukt auf verschiedene Weise stabilisiert:

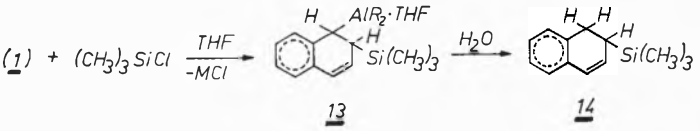
a) Addition von $CH_3^{\oplus}$ an das Allylanion.
b) Hydridabstraktion durch das $CH_3^{\oplus}$-Kation und Methanbildung.
c) Ablösung der Diäthylaluminiumgruppe als Methyl-diäthyl-aluminium und Rückbildung von Naphthalin.

In allen Fällen entsteht außerdem Natriumjodid.

(40)



④ Die Bindungen zwischen Aluminium und Kohlenwasserstoff scheinen im allgemeinen reaktiver als die zwischen dem Metall und einem Alkylrest zu sein. Bei der Reaktion von (**1**) mit Trimethylsiliciumchlorid wird der Dihydronaphthalin-Rest in 2-Stellung *silyliert*. Durch Hydrolyse entsteht aus (**13**) 2-Trimethylsilyl-1,2-dihydronaphthalin (**14**)[53]:

(41) 

13 14

Die Struktur von (**14**) ergibt sich aus dem NMR-Spektrum (Abb. 7 und 8).

Literatur

1. H. Lehmkuhl, *Angew. Chem. 75* (1963) 1090, *Intern. Ed. 3* (1964) 107; siehe auch Houben-Weyl, Band XIII/4: *Metallorganische Verbindungen* III, S. 95–134, Verlag Thieme, Stuttgart 1970. – Hinsichtlich der Verwendung aluminiumorganischer Komplexverbindungen für elektrochemische Synthesen s. folgende Übersichtsartikel: K. Ziegler, *Chem.-Ing.-Techn. 35* (1963) 325, R. Dötzer, *Chem.-Ing.-Techn. 36* (1964) 616.
2. A. W. Laubengayer und W. F. Gilliam, *J. Amer. Chem. Soc. 63* (1941) 477.
3. K. S. Pitzer und H. S. Gutowsky, *J. Amer. Chem. Soc. 68* (1946) 2204.
4. N. Davidson und H. C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc. 64* (1942) 316.
5. E. G. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem. 629* (1960) 104,114.
6. E. Bonitz, *Ber. dtsch. chem. Ges. 88* (1955) 742; *Angew. Chem. 67* (1955) 525.
7. H. Lehmkuhl und H.-D. Kobs, *Liebigs Ann. Chem. 719* (1968) 11.
8. K. Ziegler und H. Lehmkuhl, *Z. anorg. allg. Chem. 283* (1956) 414.
9. H. Lehmkuhl, G. Fuchs und R. Köster, *Tetrahedron Letters 1965*, 2511.
10. E. Ziegler, G. Fuchs und H. Lehmkuhl, *Z. anorg. allg. Chem. 355* (1967) 145.
11. B. Emmert, *Ber. dtsch. chem. Ges. 47* (1914) 2598; *49* (1916) 1060; *50* (1917) 31; *53* (1920) 370; B. Emmert und R. Buchert, *Ber. dtsch. chem. Ges. 54* (1921) 204.
12. C. R. Smith, *J. Amer. Chem. Soc. 46* (1924) 414.
13. H. J. Bower, J. A. McRae und M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* [A] *1968*, 2696.
14. A. A. Ziyaev *et al.*, *Zhur. Org. Khim.* SSSR *1* (1965) 1884 (engl. 1918).
15. C. D. Schmulbach, C. C. Hinckley und D. Wasmund. *J. Amer. Chem. Soc. 90* (1968) 6600.
16. J. J. Eisch und R. M. Thompson, *J. Org. Chem. 27* (1962) 4171.
17. A. Cisak und P. J. Elving, *Electrochimica Acta 1965*, 935.
18. E. Ladanyi und H. Lehmkuhl, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, unveröffentlicht.
19. F. Hein *et al.*, *Z. anorg. allg. Chem. 141* (1924) 172.
20. A. v. Grosse und J. M. Mavity, *J. Org. Chem. 5* (1940) 106.
21. E. B. Baker und H. H. Sisler, *J. Amer. Chem. Soc. 75* (1953) 5193.
22. H. Lehmkuhl, *Liebigs Ann. Chem. 719* (1968) 20.
23. Vgl. z. B. a) E. Heilbronner und H. Bock, *Das* HMO-*Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim 1968. b) F. Gerson, *Chimia 22* (1968) 293, 294.
24. E. Hückel, *Z. Elektrochem. 43* (1937) 752, 827.
25. T. R. Tuttle und S. I. Weissman, *J. Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 5342.
26. T. J. Katz, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 3784.
27. H. Lehmkuhl und J. Čuljković, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, unveröffentlicht. J. Čuljković, Dissertation, Universität Bochum 1969.
28. H. L. Strauss, T. J. Katz und G. K. Fraenkel, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 2360.
29. G. J. Hoijtink, *Rec. Trav. Chim. 74* (1955) 1525. G. J. Hoijtink *et al.*, *Rec. Trav. Chim. 75* (1956) 487. N. S. Hush und J. Blackledge, *J. Chem. Physics 23* (1955) 514.
30. s. z. B. A. Streitwieser, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley, New York / London 1961, S. 173 f.
31. R. van Helden *et al.*, *Tetrahedron Letters 1959*, Nr. 12, S. 24.
32. K. Ziegler *et al.*, *Liebigs Ann. Chem. 511* (1934) 64.
33. D. Weyenberg und L. H. Toporcer, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 2843; *J. Org. Chem. 30* (1965) 943.
34. D. Weyenberg, L. H. Toporcer und A. E. Bey, *J. Org. Chem. 30* (1965) 4096.
35. D. Weyenberg, L. H. Toporcer und L. E. Nelson, *J. Org. Chem. 33* (1968) 1975.
36. A. J. Birch, *Quart. Rev. 4* (1950) 69.
37. W. Hückel, *Fortschritte der chemischen Forschung*, Band 6, S. 197 f., Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1966.
38. V. R. Sandel und H. H. Freedman, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 2328.
39. G. Fraenkel *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 5846.
40. L. J. Smith und H. H. Hoehn, *J. Amer. Chem. Soc. 63* (1941) 1184.
41. E. Bergmann und O. Zwecker, *Liebigs Ann. Chem. 487* (1931) 155.
42. E. Bergmann und W. Schreiber, *Liebigs Ann. Chem. 500* (1933) 118.
43. G. Wilke und H. Müller, *Chem. Ber. 89* (1956) 444; *Liebigs Ann. Chem. 629* (1960) 222.
44. H. Lehmkuhl, *Angew. Chem. 78* (1966) 675.
45. Bei Abwesenheit von Butadien reagiert Kaliumamalgam mit Triäthylaluminium zu Kaliumtetraäthylaluminium und Aluminiummetall. Natriumamalgam reagiert unter den gleichen Bedingungen nicht. Vgl. H. Lehmkuhl und W. Grimme, *Liebigs Ann. Chem. 705* (1967) 1, 5, 11.
46. W. Schlenk *et al.*, *Ber. dtsch. chem. Ges. 47* (1914) 484.
47. W. Schlenk und E. Bergmann, *Liebigs Ann. Chem. 463* (1928) 281.
48. J. J. Eisch, D. D. Kaska und C. J. Peterson, *J. Org. Chem. 31* (1966) 453.
49. H. Lehmkuhl, unveröffentlicht.
50. K. Ziegler *et al.*, *Liebigs Ann. Chem. 589* (1954) 91; *Angew. Chem. 64* (1952) 323; *Liebigs Ann. Chem. 629* (1960) 121.
51. K. Ziegler, F. Krupp und K. Zosel, *Liebigs Ann. Chem. 629* (1960) 241.
52. H. Lehmkuhl und D. Reinehr, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, unveröffentlicht.
53. H. Lehmkuhl und H. Koch, unveröffentlicht.

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Katalytische Aktivität verschiedener Metallion-Phthalocyanintetrasulfonate bei der Disproportionierung von H_2O_2*[1]

Summary

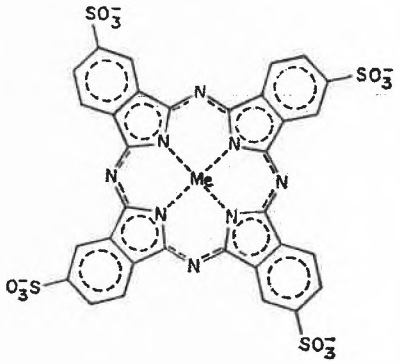
The catalytic activity in the decomposition of H_2O_2 is compared for several 3*d*-metal ion-phthalocyanine 4,4′,4″,4‴-tetrasulfonates. Catalytically active complexes are those containing Co^{II}, Co^{III}, or Fe^{III}; the Ni^{II} and Cu^{II} complexes are inactive. As known from the literature the respective complexes with Mn^{II}, or Zn^{II} are also inactive. The conditions (electronic configuration, coordination number) for obtaining catalytically active complexes are discussed shortly.

Untersuchungen des durch Cu^{2+}-Komplexe katalysierten H_2O_2-Zerfalls (1) zeigten, daß eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten einer katalytischen

$$2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2 \qquad (1)$$

Aktivität solcher Komplexe «freie» bzw. hydratisierte Koordinationsstellen am Zentralion sind[2]. Diese bilden die Voraussetzung für die Ausbildung ternärer Peroxo-Metallion-Ligand-Komplexe. Die Katalyse läuft also in der Koordinationssphäre des Metallions ab[2]. In Übereinstimmung hiermit sind Chelate zwischen Cu^{2+} und vierzähnigen Liganden katalytisch inaktiv[2,3], da dieses Metallion in wäßriger Lösung bevorzugt tetragonal planare Komplexe bildet[4] und somit vollständig besetzt ist.

Es schien uns nun interessant, die katalytische Aktivität verschiedener Metallionen mit unterschiedlicher Koordinationszahl zu vergleichen, wobei wir einen Liganden wählten, der die Geometrie der potentiellen Katalysator-Komplexe festlegt. Die Struktur des vierzähnigen, zyklischen, planaren 4,4′,4″,4‴-Phthalocyanintetrasulfonats (PTS) bedingt, daß Metallionen mit Koordinationszahl 4 abgesättigt werden und daß bei solchen mit Koordinationszahl 6 die beiden «freien» Koordinationsstellen in *trans*-Stellung zueinander angeordnet sind. In den Vergleich bezogen wir die Metallionen Mn^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} und Zn^{2+} – d.h. Ionen der zweiten Hälfte der 3*d*-Reihe – ein.



Metallion-4,4′,4″,4‴- Phthalocyanintetrasulfonat (Me PTS)

Aus Untersuchungen von FUKADA war bekannt, daß Mn^{II}PTS[5] und Zn^{II}PTS[6] katalytisch inaktiv sind; diese beiden Komplexe wurden deshalb nicht weiter untersucht. Cu^{II}PTS ist, wie aus einer früheren Arbeit[3] bekannt, ebenfalls katalytisch inaktiv. Die Komplexe Co^{II}PTS, Ni^{II}PTS und Fe^{III}PTS[7] bzw. Co^{III}PTS · OH wurden – ebenso wie Cu^{II}PTS[3] – nach den Angaben von WEBER und BUSCH[8] synthetisiert und auf ihre katalytische Aktivität untersucht.

Im Falle von Cu^{II}PTS wurden aus den Meßlösungen Proben entnommen und mittels Titanylsulfat in 3N H_2SO_4 die H_2O_2-Konzentration spektrophotometrisch gemessen[3]. Die katalytische Aktivität der übrigen Komplexe wurde bestimmt durch Messen der Konzentration des entstehenden Sauerstoffs mittels eines Oxigraphen der Gilson Medical Electronics (Middleton, Wisconsin, USA) und einer Beckman-Clark-Elektrode. Ausgewertet wurde in beiden Fällen, indem aus der Steigung der Tangente der (H_2O_2 bzw. O_2)-Konzentration-Zeit-Kurven für die Zeit $t = 0$ die Anfangsgeschwindigkeit v_0 ($Mol \cdot l^{-1} \cdot min^{-1}$) der Reaktion entnommen wurde: $v_0 = d[O_2]/dt = -0{,}5\,[H_2O_2]/dt$. Die Anfangsge-

* Eingegangen am 18. April 1970.

[1] 23. Mitteilung über «Metallionen und H_2O_2»; vorhergehende Mitteilung: R. GRIESSER, B. PRIJS und H. SIGEL, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 7758.

[2] H. SIGEL, *Angew. Chem. 81* (1969) 161; *Angew. Chem., Intern. Ed. 8* (1969) 167.

[3] H. ERLENMEYER †, P. WALDMEIER und H. SIGEL, *Helv. Chim. Acta 51* (1968) 1795.

[4] Vgl. z.B. D.D. PERRIN, I.G. SAYCE und V.S. SHARMA, *J. Chem. Soc. A 1967*, 1755. Dies kann auch aus den Stabilitätskonstanten der Cu^{2+}-Komplexe geschlossen werden; vgl. *Stability Constants of Metal Ion Complexes* (L.G. SILLÉN und A.E. MARTELL, eds.), Special Publication No. 17, The Chemical Society, Burlington House, London 1964.

[5] N. FUKADA, *Nippon K. Zasshi 79* (1958) 396; *Chem. Abstr. 54* (1960) 4612a.

[6] N. FUKADA, *Nippon K. Zasshi 79* (1958) 980; *Chem. Abstr. 54* (1960) 4612d.

[7] Fe^{II}PTS erschien uns für diese Untersuchungen als ungeeignet, da es mit Sauerstoff Addukte bildet; vgl. D. VONDERSCHMITT, K. BERNAUER und S. FALLAB, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 951.

[8] J.H. WEBER und D.H. BUSCH, *Inorg. Chem. 4* (1965) 469.

schwindigkeit v_0 ist für die einzelnen Systeme in Abhängigkeit vom *p*H in Abb. 1 wiedergegeben[9].

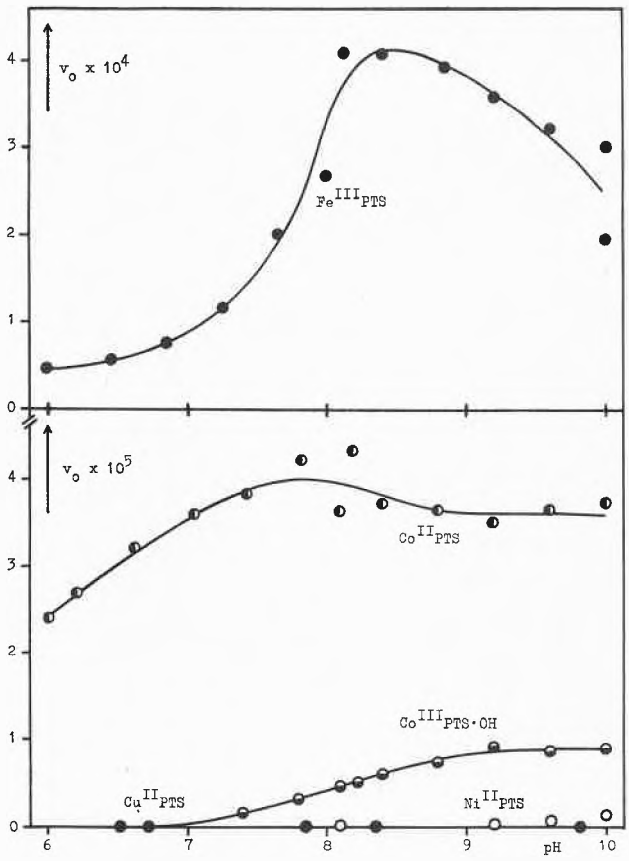


Abb. 1. Vergleich der katalatischen Aktivität (Anfangsgeschwindigkeit v_0, ausgedrückt in Mol · l^{-1} · min^{-1}) in Abhängigkeit vom *p*H für verschiedene Metallion-Phthalocyanintetrasulfonate[9]

Daß $Cu^{II}PTS$ katalytisch inaktiv ist, überrascht im Grunde genommen wenig[2], da, wie bereits erwähnt, Cu^{2+}-Komplexe im allgemeinen in wäßriger Lösung Koordinationszahl 4 besitzen und somit bei $Cu^{II}PTS$ keine Haftstelle für eine Koordination des Substrates mehr zur Verfügung steht[3]. In Übereinstimmung hiermit konnten Weber und Busch[12] in Gegenwart von Cyanid oder von Imidazol weder eine Beeinflussung des Absorptionsspektrums noch des magnetischen Momentes von $Cu^{II}PTS$ feststellen. Auch die Inaktivität von $Ni^{II}PTS$ war nach dem Befund von Weber und Busch[12] – wonach es sich bei $Ni^{II}PTS$ um einen quadratisch-planaren «low-spin»-Komplex handelt, der weder mit Cyanid noch mit Imidazol ternäre Komplexe bildet – zu erwarten[13]. Bei beiden Komplexen ist somit die katalytische Inaktivität auf die relativ kleine Koordinationszahl zurückzuführen, d.h. PTS sättigt beide Metallionen koordinativ ab, was die Ausbildung von Peroxokomplexen verhindert.

Von den Metallionen mit Koordinationszahl 6 (vgl. auch[12]) zeigen die Komplexe $Co^{II}PTS$, $Co^{III}PTS \cdot OH$ und $Fe^{III}PTS$ eine – wenn auch unterschiedlich große – katalytische Aktivität. Daß $Zn^{II}PTS$ – entsprechend den Angaben von Fukada[6] – katalatisch inaktiv ist, war auf Grund seiner d^{10}-Elektronenkonfiguration zu erwarten[14]; diese ist für Elektronentransfer-Reaktionen wohl nicht geeignet. Ein d^5-System zeigt in dieser Hinsicht offenbar ähnliche Eigenschaften, da Fukada[5] auch bei $Mn^{II}PTS$ keine katalytische Aktivität beobachtete[15]. Katalytisch aktiv sind somit jene Ionen, die keine halb- oder ganz gefüllte 3*d*-Schale aufweisen und eine größere Koordinationszahl als 4 besitzen. Eine nicht gefüllte 3*d*-Schale ist somit offenbar die Voraussetzung für den Ablauf eines Elektronentransfers, während die Bindung des Substrates an den Katalysator «freie» Koordinationsstellen am Zentralion erfordert – nur beide Eigenschaften, im gleichen Metallion vereinigt, führen zu katalatischer Aktivität.

Erstaunlich ist die geringe katalytische Aktivität von $Co^{III}PTS \cdot OH$, verglichen mit derjenigen von $Fe^{III}PTS$. Dies kann jedoch kaum auf die bekannte kinetische Inertheit von Co^{3+}-Komplexen zurückgeführt werden, da ein ähnlich gebauter Komplex, das Co^{III}-Hämatoporphyrin IX, eine katalytische Aktivität aufweist[10], die in der Größenordnung von derjenigen des $Fe^{III}PTS$ liegt. Der Grund der geringen Aktivität von $Co^{III}PTS \cdot OH$ ist somit eher in der Besetzung einer der beiden *trans*-Koordinationsstellen durch ein Hydroxylion zu suchen.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Unterstützung der Arbeit.

Peter Waldmeier und Helmut Sigel
Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel, Spitalstraße 51, CH-4000 Basel (Schweiz)

[9] Die Aktivität von $Fe^{III}PTS$ wurde gemessen in Lösungen bei $[Fe^{III}PTS] = 10^{-4}$M und $[H_2O_2] = 1{,}25 \cdot 10^{-3}$M, diejenige von $Cu^{II}PTS$ und $Co^{III}PTS \cdot OH$ bei $[MePTS] = 4 \cdot 10^{-4}$M und $[H_2O_2] = 8 \cdot 10^{-3}$M. Auf die letztgenannten Bedingungen wurde mit Hilfe des Geschwindigkeitsgesetzes[10] die in der Figur dargestellte Aktivität von $Co^{II}PTS$ umgerechnet (gemessen wurde bei $[Co^{II}PTS] = 2 \cdot 10^{-4}$M und $[H_2O_2] = 5 \cdot 10^{-3}$M). $Ni^{II}PTS$ wurde bei $[Ni^{II}PTS] = 2 \cdot 10^{-3}$M und $[H_2O_2] = 10^{-2}$M untersucht. Im Falle von $Cu^{II}PTS$ wurde das *p*H durch Tüpfeln mit konzentrierter NaOH eingestellt (vgl.[3,11]), in den übrigen Fällen wurden 0,05 M Phosphat- (*p*H 6 bis 8) bzw. Boratpuffer (*p*H 8 bis 10) verwendet. Daß die Puffer die katalytische Aktivität nicht beeinflussen, wurde durch Messen in Lösungen ohne Pufferzusatz sichergestellt.

[10] P. Waldmeier und H. Sigel, unveröffentlichte Ergebnisse.

[11] H. Sigel und U. Müller, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 671.

[12] J.H. Weber und D.H. Busch, *Inorg. Chem. 4* (1965) 472.

[13] Katalatisch aktive Ni^{2+}-Komplexe sind bekannt: R. Zell und H. Sigel, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 870.

[14] J.A. Connor und E.A.V. Ebsworth, *Advances Inorg. Chem. & Radiochem. 6* (1964) 279; H.B. Jonassen und H. Thielemann, *Z. anorg. allg. Chem. 320* (1963) 274.

[15] Allerdings muß in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, daß $Mn^{II}PTS$ einer der seltenen Fälle ist, in denen das Mn^{2+}-Ion in Spin-gepaartem Zustand vorliegt[3].

Versammlungsberichte

Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

20. Januar 1970

HAROLD R. WARD (Department of Chemistry, Brown University, Providence, Rhode Island, USA), *Nuclear Spin Selection in Free Radical Reactions*

It has been known since 1967 that nuclear magnetic resonance spectra taken during free radical reactions show enhanced absorption and emission lines for the products of the reactions.[1,2] Earlier work with dynamic nuclear polarization (DNP) had provided examples of non-equilibrium nuclear spin populations resulting from the interaction of protons with the unpaired electrons of stable free radicals while strong irradiation was applied at the electron spin transition frequency. The abnormal spectra of free radical reaction products were thus said to result from Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization (CIDNP). Further studies have shown that the DNP analogy is insufficient, and that most, and perhaps all, CIDNP effects arise from the influence of nuclear spins on interactions between pairs of radicals in solvent cages.[3–5] Through such a spin selective process, radicals whose electron spins experience a high hyperfine field from protons in the radical will be less likely to react in the solvent cage in which they are formed (from diamagnetic precursors) because such pairs possess a relatively high triplet character. Thus, through nuclear spin selection, radicals with certain nuclear spin states are more likely to be found to lead to products in the cage of their formation (primary encounter) and radicals with complementary spin states are more likely to escape into solution.

$$(C_{11}H_{23}CO_2)_2 \xrightarrow{\Delta} [2\,C_{11}H_{23}\cdot] \rightarrow \underline{C_{11}H_{22}} + C_{11}H_{24} + C_{22}H_{46}$$

$$\downarrow$$

$$2\,C_{11}H_{23}\cdot$$

$$\downarrow\, iC_3H_7I$$

$$\underline{2\,C_{11}H_{23}I} + 2\,iC_3H_7\cdot$$

This selection process is clearly seen in the thermal decomposition of lauroyl peroxide in the presence of isopropyl iodide.[6] Decomposition leads, after decarboxylation, to two undecyl radicals in a primary encounter cage. One reaction of this pair is disproportionation leading to undecane and 1-undecene. The spectrum of the vinyl protons of 1-undecene is shown in Figure 1 (δ 4.9 to 5.2, vinyl methylene; δ 5.5 to 6.2, vinyl methyne) taken while the decomposition reaction was in progress. A consideration of the spin level diagram of 1-undecene shows that it was formed from radicals with a lower hyperfine field preferentially, giving for both kinds of vinyl protons emission downfield of absorption (E/A). Those radicals which escape the primary encounter are trapped by iodine transfer from isopropyl iodide to form undecyl iodide, in which the complementary spin population (A/E) can be observed in the protons alpha to the iodine (δ 3.2).

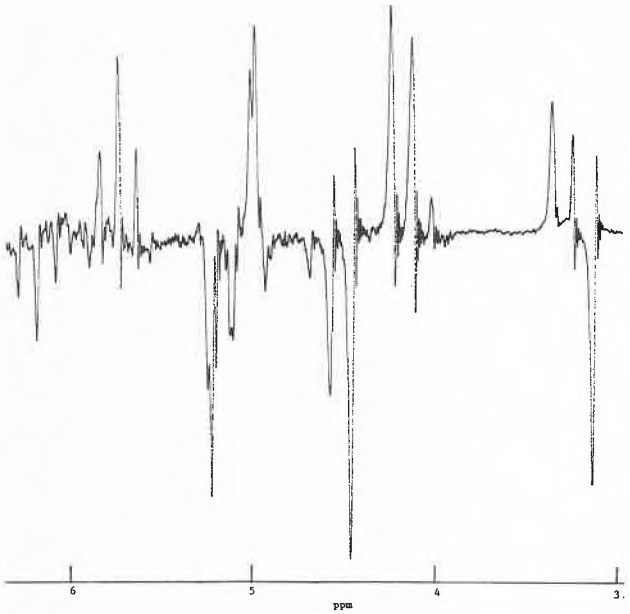


Fig. 1

The isopropyl radicals formed by the iodine transfer have the possibility of diffusive encounter (secondary encounter)

$$2\,iC_3H_7\cdot \rightarrow [2\,iC_3H_7\cdot] \rightarrow C_3H_6 + C_3H_8 + C_6H_{14}$$

$$\downarrow$$

$$2\,iC_3H_7\cdot + 2\,iC_3H_7I \rightarrow \underline{2\,iC_3H_7I} + 2\,iC_3H_7$$

and, since pairs of both predominantly singlet and triplet character may be formed, spin selection proceeds in the opposite direction to that in primary encounters, and leads to favored cage escape for radicals of lower hyperfine fields. These escaping isopropyl radicals also are trapped by iodine transfer from isopropyl iodide and thus the methyne proton (δ 4.3) shows a strong E/A effect. Thus, in a single reaction, spin selection in both primary and secondary encounters is illustrated. Similar reasoning leads to acceptable explanations for the spectra observed during a number of reactions of alkyllithium compounds with alkyl bromides, iodides and *gem*-dichlorides.

The CIDNP phenomenon presently is most useful for the detection of the free radical origin of products of interest, and possesses several advantages of sensitivity and selectivity over direct ESR observation of intermediates. Further, the genesis of the product, whether a primary or secondary cage encounter or the trapping of a radical escaped from one of these solvent cages, can often be detailed. Other investigators have shown the applications of CIDNP in photochemistry and in thermal rearrangements. Continued developments of CIDNP theory offer the hope of a greatly improved understanding of the interactions in radical pairs.

Summarized by the author

17. Februar 1970

Prof. Dr. A. R. KATRITZKY (University of East Anglia, School of Chemical Sciences, Norwich, England), *Verzerrungen des π-Elektronensystems in Substituierten Benzolen.* Dieser Vortrag erschien in *Angew. Chem. 82* (1970) 3, 106–20.

[1] J. BARGON, H. FISCHER, and U. JOHNSEN, *Z. Naturforsch. 22a* (1967) 1551; J. BARGON and H. FISCHER, *ibid. 22a* (1967) 1556.
[2] H. R. WARD and R. G. LAWLER, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 5518; R. G. LAWLER, *ibid. 89* (1967) 5519.
[3] G. L. CLOSS, *ibid. 91* (1969) 4552.
[4] R. KAPTEIN and J. L. OOSTERHOFF, *Chem. Physic. Lett. 4* (1969) 195, 214.
[5] H. FISCHER, *ibid. 4* (1970) 611.
[6] H. R. WARD, R. G. LAWLER, and R. A. COOPER, *Tetrahedron Letters 1969*, 527.

Öffentliche Gastvorlesung im Chemischen Institut der Universität Bern

16. Januar 1970

HUBERT SCHMIDBAUR (Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Deutschland), *Beiträge zur Chemie des Aluminiums, Siliciums und Phosphors*

In der Chemie metallorganischer Verbindungen des Siliciums und seiner beiden Nachbarn im Periodensystem finden sich eine Reihe erstaunlicher Parallelen, die erst bei einer Berücksichtigung der isoelektronischen Beziehungen – als Konsequenz analoger Struktur- und Bindungsverhältnisse – verständlich wurden. Nach Maßgabe des Konzepts der Isosterie (LANGMUIR, 1919) gelingt es auch, ausgehend von einem bekannten System, neue Verbindungstypen zu entwickeln, die sich oft nur in einer anderen Ladungsverteilung voneinander unterscheiden. Dies gilt nicht nur für einfache offenkettige Systeme, sondern auch für ring- und kettenförmige Moleküle sowie für clusterartige Gebilde und Polymere. Für alle diese Fälle wurden Beispiele aufgefunden und analytisch, spektroskopisch und strukturell untersucht. Ausgewählte Beispiele sind in den kürzlich erschienen Übersichtsartikeln zusammengestellt worden:

a) H. SCHMIDBAUR, Präparative und spektroskopische Untersuchungen an metallorganischen Verbindungen, *Allgem. u. prakt. Chem.* (Wien) *18* (1967) 138.
b) H. SCHMIDBAUR, Isostere metallorganische Verbindungen, *Fortschr. chem. Forsch. 13* (1969) Heft 1, Springer-Verlag, Heidelberg.
c) H. SCHMIDBAUR, Isoelectronic Species in the Organophosphorus, Organosilicon, and Organoaluminium Series, *Advances Organomet. Chem. 9* (1970) (F. G. A. STONE und R. WEST, Herausgeber), Academic Press, New York, im Druck.

Autoreferat

Biochemische Vereinigung Bern

23. Januar 1970

Prof. Dr. HORST SUND (Universität Konstanz, Fachbereich Biologie), *Struktur von Rinderleber-Glutaminsäuredehydrogenase in Lösung*

Rinderleber-Glutaminsäuredehydrogenase unterscheidet sich von anderen NAD-abhängigen Dehydrogenasen in verschiedener Hinsicht:

1. Die Reaktion (Gl. 1) erfolgt an einer C—N-Funktion des Substrates und nicht wie sonst im allgemeinen an einer C—O-Funktion.

$$\begin{array}{l} HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}COOH + PN^+ + H_2O \rightleftharpoons \\ \qquad\qquad HOOC{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}COOH + PNH + NH_3 + H^+ \end{array} \qquad (1)$$

(PN = Pyridinnukleotid)

2. Das Molekulargewicht ist hoch.
3. Das Enzymprotein existiert in einem Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht mit Untereinheiten, die alle enzymatisch aktiv sind. Die kleinste Untereinheit hat ein Molekulargewicht von etwa 300000.
4. Das Enzymprotein weist im assoziierten Zustand keine globuläre, sondern eine gestreckte Form auf.
5. Sowohl das Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht wie auch die Enzymaktivität werden durch eine Reihe von Effektoren beeinflußt.

Unsere Untersuchungen konzentrierten sich in der letzten Zeit besonders auf das Studium des Mechanismus des Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichtes sowie der Form des Proteinmoleküls.

Für ein Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht gibt es zwei Grenzfälle:

1. geschlossenes Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht: Alles-oder-Nichts-Prozeß, bei dem Intermediärprodukte in endlicher Konzentration nicht auftreten (Gl. 2, M_1 = Monomeres);

$$n M_1 \underset{}{\overset{K_{1,n}}{\rightleftharpoons}} M_n; \quad K_{1,n} = \frac{[M_n]}{[M_1]^n}. \qquad (2)$$

2. offenes Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht: konsekutiver Prozeß, d.h. sukzessive Assoziation von Monomeren ohne Begrenzung und mit identischen Gleichgewichtskonstanten für alle Schritte (Gl. 3). In diesem Fall sind Nachbargruppeneffekte nicht festzustellen, die Kontaktbildung erfolgt unabhängig von der Größe des bereits vorliegenden Teilchens. Dieser Mechanismus ist zu erwarten, wenn die Assoziation ausschließlich über Endgruppen erfolgt.

$$\begin{array}{lll} M_1 + M_1 \overset{K_{1,2}}{\rightleftharpoons} M_2; & K_{1,2} = \dfrac{[M_2]}{[M_1]^2} \\ M_2 + M_1 \overset{K_{2,3}}{\rightleftharpoons} M_3; & K_{2,3} = \dfrac{[M_3]}{[M_2]\,[M_1]} \\ M_3 + M_1 \overset{K_{3,4}}{\rightleftharpoons} M_4; & K_{3,4} = \dfrac{[M_4]}{[M_3]\,[M_1]} \\ \vdots \qquad\qquad \vdots & \vdots \\ M_i + M_1 \overset{K_{i,i+1}}{\rightleftharpoons} M_{i+1}; & K_{i,i+1} = \dfrac{[M_{i+1}]}{[M_i]\,[M_1]} \end{array} \qquad (3)$$

Zwischen diesen beiden Grenzfällen sind zahlreiche spezielle Fälle möglich, z.B. ein offenes Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht mit abnehmenden Gleichgewichtskonstanten für zunehmende Assoziation, oder die ausschließliche Assoziation von Dimeren nach deren Bildung aus Monomeren.

Der Mechanismus des Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichtes wurde mit Hilfe der Lichtzerstreuung untersucht. Die Abhängigkeit des Gewichtsmittels des Molekulargewichtes von Glutaminsäuredehydrogenase in Abhängigkeit von der Proteinkonzentration geht durch ein Maximum bei etwa 9 mg/ml (Abb. 1[1]). Der Anstieg des Molekulargewichtes bei Konzentrationen unterhalb des Maximums ist der Assoziation zuzuschreiben. Der Abfall bei höheren Konzentrationen kann jedoch nicht durch Gleichgewichtskonstanten beschrieben werden, da diese immer positiv sind. Der Abfall ist auf die Nichtidealität der Lösungen zurückzuführen. Unter Berücksichtigung eines 2. Virialkoeffizienten ($A_2 = 8 \cdot 10^{-9}$ [Mol · l · g^{-2}]) können die experimentellen Daten am besten durch ein offenes Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht mit identischen Gleichgewichtskonstanten ($1{,}1 \cdot 10^6$ M^{-1}) entsprechend Gl. 3 beschrieben werden (Abb. 1).

Aus Diffusions-, Sedimentations- und Viskositätsmessungen hatten wir früher geschlossen[2], daß Glutaminsäuredehydrogenase im assoziierten Zustand langgestreckt ist und die Dissoziation durch Querspaltung erfolgt. Dies konnte durch die Untersuchung der Röntgenkleinwinkelstreuung bestätigt werden. Im Konzentrationsbereich von 2 bis 30 mg/ml sind der Streumassenradius des Querschnittes (30,3 Å) sowie die Massenbelegung pro Querschnittseinheit (2340 pro 1 Å Länge) konzen-

[1] Versuche mit K. MARKAU.
[2] H. SUND, in *Biological Oxidations* (Ed.: T. P. SINGER), Interscience Publishers, New York/London 1968, S. 641.

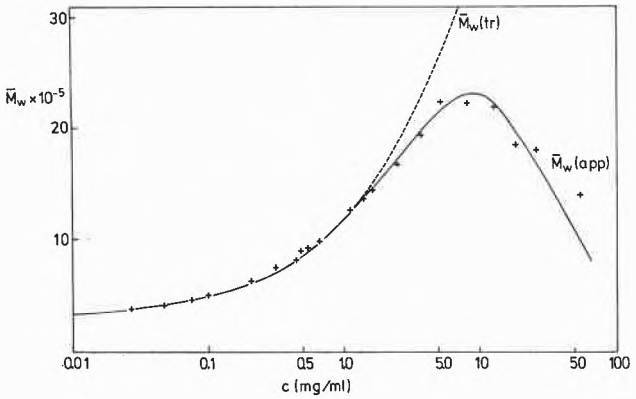


Abb. 1. Abhängigkeit des Gewichtsmittels des Molekulargewichtes ($\bar{M}_w$) der Glutaminsäuredehydrogenase von der Proteinkonzentration c. Die Kurven wurden berechnet für ein offenes Assoziations-Dissoziations-Gleichgewicht entsprechend Gl. (3) mit $K_{i,i+1} = 1{,}1 \cdot 10^6$ M^{-1} und einem Molekulargewicht von 310000 für M_1 unter Berücksichtigung eines 2. Virialkoeffizienten von $8 \cdot 10^{-9}$ [Mol · l · g^{-2}] ($\bar{M}_{w\,(app)}$) bzw. ohne dessen Berücksichtigung ($\bar{M}_{w\,(tr)}$)

trationsunabhängig, und es besteht daher eine lineare Abhängigkeit der Länge vom Molekulargewicht. Die Länge des Monomeren vom Molekulargewicht 310000 beträgt 124 Å. Aus den theoretischen Streukurven ist abzuleiten, daß der Querschnitt entweder kreisförmig (Durchmesser = 86 Å) oder elliptisch mit einem Achsenverhältnis von 0,8 : 1 (kurze Achse bzw. lange Achse 76 bzw. 95 Å) ist.

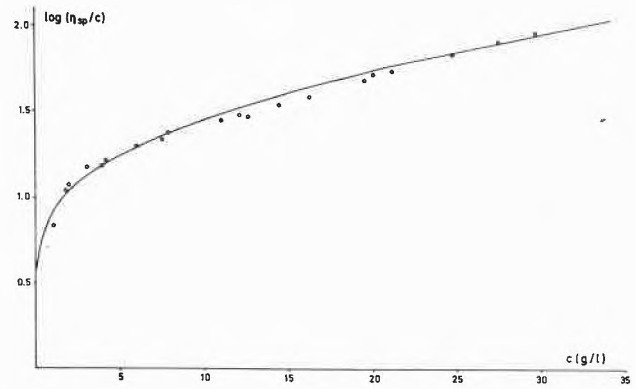


Abb. 2. Abhängigkeit der reduzierten Viskosität η_{red} (η_{sp}/c mit c in g/ml) der Glutaminsäuredehydrogenase von der Proteinkonzentration. Die Kurve wurde berechnet auf Grund der in Abb. 1 angegebenen Daten und mit einer Länge für das Monomere von 120 Å

Mit einer Länge von 120 Å und dem beschriebenen Mechanismus des Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichtes läßt sich weiterhin die Abhängigkeit der reduzierten Viskosität von der Proteinkonzentration berechnen. Die berechnete Kurve stimmt gut überein mit den experimentell gefundenen Ergebnissen (Abb. 2[3]).

Der vorgeschlagene Mechanismus des Assoziations-Dissoziations-Gleichgewichtes von Glutaminsäuredehydrogenase scheint der einzig plausible zu sein. Das assoziierte Molekül ist langgestreckt und wird erhalten durch Wechselwirkung zwischen den Endgruppen der Untereinheiten.

[3] Versuche mit W. Burchard und K. Markau.

Autoreferat

5. März 1970

Clive C. Kuenzle (Pharmakologisches Institut der Universität Zürich), *Die Chemie der Bilirubinkonjugate der menschlichen Galle*[1]

Bilirubin ist ein lineares Tetrapyrrolpigment, welches beim enzymatischen Abbau des Hämoglobins vorwiegend in der Milz entsteht. Es gelangt über die Blutbahn in die Leber, wo es in wasserlösliche Derivate umgewandelt wird. Diese werden gemeinhin als Bilirubinkonjugate bezeichnet. Die Überführung des Bilirubins in die wasserlöslichen Konjugate ist Voraussetzung für die normale Ausscheidung des Bilirubins mit der Galle. Störungen der Bilirubinausscheidung führen zu einer Anhäufung des gelben Pigmentes im Blut und damit zum klinischen Bild der Gelbsucht.

Untersuchungen aus den Jahren 1956/57 schienen zu beweisen, daß Bilirubin zur Hauptsache als Glucuronid ausgeschieden wird (1–3). Wiederholt wurde jedoch postuliert, daß neben dem Glucuronid noch weitere Konjugate gebildet werden. Um diesen Sachverhalt genauer abzuklären, haben wir größere Mengen von menschlicher Galle aufgearbeitet und die darin enthaltenen Bilirubinkonjugate in Form ihrer Phenylazoderivate (1) isoliert. Durch Verteilungschromatographie mit umgekehrten Phasen auf silikonisiertem Celite unter Verwendung verschiedener Lösungsmittelsysteme konnten acht Phenylazoderivat-Fraktionen isoliert werden. Von diesen erscheinen einige in so geringer Konzentration, daß ihnen physiologischerweise vermutlich keine wesentliche Funktion zukommt. Demgegenüber wurden drei Hauptfraktionen isoliert, welche zusammen gegen 99% aller in der Galle vorkommenden Konjugate umfassen.

Die Strukturaufklärung ergab, daß in keiner dieser drei Hauptfraktionen ein einfaches Bilirubinglucuronid vorliegt. Vielmehr ist das Bilirubin mit uronsäurehaltigen Disacchariden verestert, bei denen es sich um drei *Aldobiouronsäuren*, eine *Hexuronosylhexuronsäure* und eine *Pseudoaldobiouronsäure* handelt. Die Aldobiouronidfraktion setzt sich aus drei Komponenten zusammen, denen die folgenden vorläufigen Strukturen zugeordnet werden:

Acyl-6-**O**-hexopyranosyluronsäure-hexopyranosid,
Acyl-4-**O**-hexofuranosyluronsäure-D-glucopyranosid und
Acyl-4-**O**-β-D-glucofuranosyluronsäure-D-glucopyranosid[2].

Die Hexuronosylhexuronidfraktion besitzt vermutlich die Struktur einer Acyl-4-**O**-(3-**C**-hydroxymethyl-ribofuranosyluronsäure)-β-D-glucopyronosiduronsäure[2]. Die in dieser Verbindung enthaltene 3-**C**-Hydroxymethyl-riburonsäure ist die erste in der Natur gefundene Uronsäure mit verzweigter Kohlenstoffkette und außerdem der erste verzweigtkettige Zucker, welcher außerhalb der Pflanzenwelt beobachtet wird. Der Pseudoaldobiouronidfraktion weisen wir die vorläufige Struktur einer Acyl-4-**O**-α-D-glucofuranosyl-β-D-glucopyranosiduronsäure[2] zu.

[1] Die diesem Vortrag zugrunde liegenden Untersuchungen wurden vom Referenten am Organisch-Chemischen Institut der Universität Zürich durchgeführt und entstanden im Rahmen einer Arbeitsgemeinschaft zwischen Herrn Professor C. H. Eugster (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich) und Herrn Professor J. R. Rüttner (Histopathologisches Institut der Universität Zürich). Der Fritz-Hoffmann-La-Roche-Stiftung, Basel, sei an dieser Stelle für die großzügige finanzielle Unterstützung des Projekts herzlich gedankt. Den Herren Dr. E. Kaiser† und Dr. M. Landolt (Chirurgische Abteilung des Stadtspitals Waid, Zürich) verdanken wir die Lieferung von großen Mengen menschlicher Galle, welche sie ihren Cholecystektomie-Patienten postoperativ durch T-Drains entnahmen.

[2] Der Acylrest der Phenylazoderivate des Bilirubins wird in den Formelnamen der Kürze halber durchwegs als Acylrest bezeichnet.

Literaturverzeichnis

1. B.H. Billing, P.G. Cole und G.H. Lathe, *Biochem. J. 65* (1957) 774.
2. R. Schmid, *J. Biol. Chem. 229* (1957) 881.
3. E. Talafant, *Nature 178* (1956) 312.

Autoreferat

19. März 1970

Philipp Christen (Biochemisches Institut der Universität Zürich), *Chemische Erfassung von Zwischenformen des Enzym-Substrat-Komplexes*

Die Untersuchung von Enzym-Substrat-Komplexen auf Katalyse-synchrone (= synkatalytische) Änderungen ihrer chemischen Reaktivität hat sich als ein aufschlußreicher experimenteller Zugang zum Mechanismus enzymatischer Reaktionen erwiesen. Ternäre Systeme, bestehend aus Enzym, Substrat und einem geeigneten Reagens (Tetranitromethan), sind auf katalyseabhängige Reaktionen geprüft worden, die nur im vollständigen System, jedoch nicht mit Reagens und Enzym allein oder Reagens und Substrat (oder Produkt) allein ablaufen[1].

Entsprechende Versuche mit Fruktose-1,6-diphosphat Aldolase und mit Aspartat-Aminotransferase haben ergeben, daß diese enzymatischen Reaktionen über chemisch distinkte Zwischenformen des Enzym-Substrat-Komplexes verlaufen. Katalyse-induzierte Reaktivität kann dabei sowohl auf dem Substrat- als auch auf dem Enzymteil des Enzym-Substrat-Komplexes nachgewiesen werden.

Im Reaktionsmechanismus der Aldolase läßt sich mit Tetranitromethan ein intermediäres Carbanion des Substrats nachweisen. Die Reaktion von Tetranitromethan mit Carbanionen läßt sich spektralphotometrisch verfolgen und ist benutzt worden, um den Effekt chemischer Modifikationen auf die Aldolasereaktion zu untersuchen[2]. Mit derselben Methode konnten seither intermediäre Carbanionen auch im Reaktionsmechanismus der Hefealdolase[3] und der Aspartat-Aminotransferase[4] nachgewiesen werden.

Synkatalytische Reaktivitätsveränderungen einer Enzymseitenkette sind bei der Aspartat-Aminotransferase beobachtet worden[5]. Ein essentieller Tyrosylrest, der in der Abwesenheit von Substrat nicht mit Tetranitromethan reagiert, wird ungewöhnlich reaktiv im Laufe der Katalyse. Die selektive Nitrierung dieses Tyrosylrests findet während oder nach dem Übergang des Enzym-Substrat-Komplexes von der Aldimin- zur Ketimin-Zwischenform statt und führt zur Inaktivierung des Enzyms. Die synkatalytische Aktivierung dieses funktionellen Aminosäurerests scheint ein integraler Bestandteil des Wirkungsmechanismus der Aspartat-Aminotransferase zu sein und durch katalyseabhängige Konformationsänderungen induziert zu werden. Die Beobachtung ist demnach ein erster experimenteller Hinweis auf die Möglichkeit, daß die Motilität des Enzymmakromoleküls nicht nur für regulatorische und – bei der Bildung des Michaelis-Komplexes – für «*induced fit*»-Mechanismen von Bedeutung ist, sondern auch für die nachfolgenden katalytischen Prozesse wesentlich sein könnte.

[1] P. Christen, *Experientia 26* (1970) 337.
[2] P. Christen und J.F. Riordan, *Biochemistry 7* (1968) 1531.
[3] J.F. Riordan und P. Christen, *Biochemistry 8* (1969) 2381.
[4] S.V. Shlyapnikov und M.Y. Karpeisky, *European J. Biochem. 11* (1969) 424.
[5] P. Christen und J.F. Riordan, *Fed. Proc. 28* (1969) 601.

Autoreferat

Chronik

Otto Jaag 70jährig

Am 29. April dieses Jahres feierte Prof. Dr. Dr. h.c. Otto Jaag, Direktor der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) an der ETH Zürich, seinen 70. Geburtstag.

Auf das Lebenswerk Otto Jaags haben wir zu Anlaß seines 60. Geburtstages hingewiesen *(Chimia 14* [1960] 133). Aus einfachsten Verhältnissen stammend, lernte er schon in früher Jugend harte Arbeit kennen. Sein heutiges Werk ist nicht nur die Frucht vielseitiger Begabung, sondern ebenso das Ergebnis eines eisernen, zielbewußt wirkenden Fleißes. Ins Licht der Öffentlichkeit getreten ist Professor Jaag nebst manchen Präsidien wissenschaftlicher und gewässerschützerischer, darunter auch internationaler Gremien, im Zuge der Schaffung des Eidgenössischen Gewässerschutzgesetzes, nämlich als Präsident der außerparlamentarischen Kommission für den Verfassungsartikel und das (1955 angenommene) Gesetz, ferner im selben Zusammenhang mit der Aufklärung der Öffentlichkeit durch Vorträge, nicht nur in den großen Städten, auch in den entlegensten Winkeln unseres Landes. Die Zahl dieser in einem selbstlosen Einsatz gehaltenen Referate geht in die Hunderte. Durch seine Ernennung zum Direktor der EAWAG im Jahre 1952 gelangte er an eine Schlüsselstellung des schweizerischen Gewässerschutzes. Wenn unser Land heute von allen Ländern der Welt im Fortschritt der Gewässerschutzmaßnahmen die führende Position einnimmt, eine Tatsache, die mit Genugtuung registriert werden darf, so ist das zu einem guten Teil der unermüdlichen Aufklärungs-, Forschungs-, Lehr- und Koordinationstätigkeit Professor Jaags zu verdanken.

Vor zehn Jahren konnten wir schreiben: «Mit der ganzen Kraft seiner temperamentvollen und unbestechlichen Persönlichkeit setzte er sich für den Weiterausbau der EAWAG ein, der er in wenigen Jahren zu hohem Ansehen im In- und Ausland verhalf.» Dieses Ansehen ist in der Zwischenzeit nicht geringer geworden; es war fest genug, um 1964 die Eidgenössischen Kammern von der Notwendigkeit eines Neubaues und der entsprechenden Krediterteilung zu überzeugen. Ein char-

manter Zufall will es, daß die Anstalt ihren stattlichen neuen Gebäudekomplex in Nähe der EMPA in Dübendorf gerade um die Zeit des Geburtstages ihres Direktors übernimmt. Zwar wird er seinen neu erstandenen Betrieb, dem seit 1960 auch das in steter Erweiterung begriffene Hydrobiologische Laboratorium der ETH Kastanienbaum (am Vierwaldstättersee) angehört, nicht mehr lange leiten. Immerhin wird er ihm noch die nötige Starthilfe geben, bevor er ihn Ende September dieses Jahres altershalber seinem Amtsnachfolger übergeben wird.

Professor Jaag blickt auf ein stolzes Werk zurück, als preisgekrönter Blaualgenforscher, als begeisternder akademischer Lehrer an der ETH, als Wegbereiter des schweizerischen Gewässerschutzes und einer seiner maßgeblichsten Realisatoren. Er denkt aber nicht daran, seinen bevorstehenden Ruhestand zu genießen: Bereits beschäftigen ihn neue Pläne, sei es, das 1968 gegründete «WHO-Reference Center on Solid Wastes Disposal» weiter auszubauen, sich wieder der aktiven Blaualgenforschung zuzuwenden oder sich mit dem Element, das ihn zeitlebens fasziniert hat, dem Wasser nämlich, aus einer umfassenden Sicht auseinanderzusetzen. *H. Ambühl*

Professor Henri de Diesbach 90jährig. Am 15. Mai 1970 feiert Prof. Dr. HENRI DE DIESBACH seinen 90. Geburtstag. Nach dem Studium in Fribourg und München und praktischer Tätigkeit im Forschungslaboratorium der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen, wurde DE DIESBACH 1920 zum Professor für anorganische Chemie der Universität Freiburg ernannt. Während fünfunddreißig Jahren war er Ordinarius und über zwanzig Jahre lang Direktor des chemischen Instituts in Fribourg. Als Forscher befaßte er sich vor allem mit Problemen der Farbstoffchemie (Anthrachinonderivaten, Indigo, Indigoide, Phthalocyanin). Anläßlich seines 85. Geburtstages widmete die *Chimia* Professor DE DIESBACH ein Sonderheft *(Chimia 19* [1965] Fasc. 5). Die Redaktion der *Chimia* entbietet dem Jubilar zu seinem 90. Geburtstag die besten Glückwünsche.

Ehrung. Prof. Dr. ANDRÉ DREIDING, Ordinarius für organische Chemie an der Universität Zürich, ist von der Société chimique de Belgique zum Ehrenmitglied ernannt worden.

Universität Zürich. Dr. CHARLES WEISSMANN, außerordentlicher Professor für Molekularbiologie chemisch-genetischer Richtung an der Universität Zürich, wurde zum Ordinarius befördert. – Prof. Dr. CONRAD BURRI, Ordinarius für spezielle Mineralogie und Petrographie, wird auf Ende des Sommersemesters 1970 altershalber zurücktreten und auf den gleichen Zeitpunkt zum Honorarprofessor ernannt.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Der Bundesrat hat beschlossen, die außerordentliche Professur für organisch-chemische Instrumentalanalyse an der ETH Zürich in ein Ordinariat für Chemie umzuwandeln und den Lehrstuhlinhaber, Prof. Dr. sc. techn. WILHELM SIMON, zum Ordinarius zu befördern. – Dr. sc. techn. FLORIAN SCHECK hat sich auf Beginn des Sommersemesters 1970 an der allgemeinen Abteilung für Freifächer für das Gebiet «Theoretische Physik» als Privatdozent habilitiert.

Informationen

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 4. Juni: Prof. Dr. W. SCHNEIDER (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich), Das Problem des Einbaues von Eisen in Porphyrine (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft. 12. Juni: PD Dr. U. SCHLUNEGGER (Gerichtsmedizinisches Institut der Universität Bern), Möglichkeiten zur Untersuchung organischer Verbindungen durch Kombination von Gaschromatographie und Massenspektroskopie (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 2. Juni: Prof. Dr. F. CALDERAZZO (Università di Pisa, Italien), Thema noch nicht festgelegt. – 9. Juni: Professor R. P. BELL (University of Sterling, Scotland), Hydrogen and its Isotopes in Modern Chemistry (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität).

Chemische Gesellschaft Zürich. 27. Mai: Prof. Dr. A. KORNBERG (Stanford University, Palo Alto, USA), Studies on the Enzymatic Synthesis of DNA. – 10. Juni: Prof. Dr. R. P. BELL (University of Sterling, Sterling, Scotland), Hydrogen and its Isotopes in Modern Chemistry (jeweils 18.15 Uhr im großen Hörsaal Nr. 208 der Chemischen Institute der Universität).

Société chimique de Genève. 22 mai: Dr. J. POURADIER (Laboratoire de recherche Pathé-Kodak, France), La chimie des complexes de l'or. – 29 mai: Professeur J. BESSON (Directeur de l'ENSI, Grenoble), Les processus élémentaires de la cinétique hétérogène (17 h. 30 au Petit Amphitéâtre de l'Ecole de Chimie, Université de Genève).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie. 27 mai: Dr. ROGER MONTAVON (Ciba AG, Basel). – 3 juin: D. J. FRAADE (J. R. Geigy AG, Basel). – 10 juin: M. LAFITTE (Marseille). – Les sujets des conférences ne sont pas encore parvenus (à 17 h. 30 à l'Ecole de Chimie de l'Université, Auditoire XII).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 4. Juni: Prof. Dr. H. FRIESER (Institut für wissenschaftliche Photographie der TH München) und Prof. Dr. W. F. BERG (Photographisches Institut der ETH Zürich), Photographische Institute; mit nachfolgender Besichtigung des umgebauten Instituts (17.15 Uhr, Hörsaal 24c, Sonneggstraße 5). – 18. Juni: Dr. R. MATEJEC (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), Redoxkatalyse als Ursache für photographische Superadditivitätseffekte (17.15 Uhr, Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

Einführungsvorlesung an der ETH Zürich. Die Einführungsvorlesung von Prof. Dr. P. PINO, ETH Zürich, welche zuerst auf den 31. Januar 1970 festgelegt worden war, wurde auf den 11. Juni verschoben (18.15 Uhr, Chemiegebäude der ETH, Hörsaal D 45).

Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker. Am 30. Mai 1970 führt die Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker bei der Ciba in Basel ihre Sommerversammlung durch, die dieses Jahr dem Thema «Spurenanalyse» gewidmet ist. Die folgenden drei Vorträge stehen auf dem Programm: 1. H. GUTMANNSBAUER (Ciba, Basel), Spurenelemente: Anforderungen der Pharmakopöen und Bestimmungsmethoden. – 2. F. KÖVER (Inrescor AG, Schwerzenbach), Neutronenaktivierungsanalyse. – 3. E. P. MARTIN (Leiter der Kriminaltechnischen Abteilung der Staatsanwaltschaft Basel-Stadt), Unsichtbare Spuren als Beweismittel im Strafprozeß. Interessenten können sich an den Präsidenten der Gesellschaft, Dr. HANS LEHNER, Forschungsinstitut der Dr. A. Wander AG, 3000 Bern, wenden.

Schweizerische Unfallverhütungs-Tagung 1970. Die schweizerische Unfallverhütungs-Tagung, die am 18. Juni 1970 im Stadthof 11, Zürich, stattfinden wird, ist dem Thema «Sicherheitserziehung in der Industrie» gewidmet und mit einer Ausstellung über betriebliche Gefahrensituationen und Schutz-

vorkehrungen in der Industrie verbunden. Das Programm mit Anmeldekarten steht ungefähr ab Mitte Mai zur Verfügung. Interessenten sind gebeten, sich an L. HARTMANN, Unfallberatung, 8401 Winterthur, zu wenden (Tel. 052/22 52 92). Am Freitag, den 19. Juni 1970, steht die Ausstellung für den unentgeltlichen Besuch durch Berufsschulen, Arbeiterkommissionen und andere Kreise, die an der Unfallverhütung interessiert sind, offen. Es wird empfohlen, den Besuch mit einer Besichtigung der ständigen Ausstellung über Arbeitsschutz der Eidgenössischen Arbeitsinspektorate, «Mensch und Arbeit», in Winterthur, zu verbinden. Führungen werden auf Voranmeldung gerne vereinbart.

Achema 1970. Am 17. Juni 1970 wird in Frankfurt am Main die 16. Ausstellungs-Tagung für chemisches Apparatewesen, Achema 70, eröffnet. Sie dauert bis zum 24. Juni 1970. In 23 Hallen mit 130000 m² Brutto-Ausstellungsfläche und auf 12000 m² Freigelände werden über 2000 Firmen aus 22 Ländern neue und bewährte Objekte zur Diskussion stellen. Die *Chimia* wird in ihrer Juni-Nummer durch Standbesprechungen darüber berichten.

International Summer Course on Odour Perception. Die Netherlands Universities Foundation for International Cooperation (NUFFIC) veranstaltet vom 23. August bis 5. September 1970 in Utrecht einen Internationalen Sommerkurs mit dem Thema «Odour Perception: Multidisciplinary Research Methods». Es werden physikochemische, biologische, physiologische und psychologische Methoden der Geruchsforschung behandelt. Auskunft erteilt Course Registrar, NUFFIC, 27 Molenstraat, Den Haag (Niederlande).

Internationale Ferienkurse über Theoretische Chemie. In Konstanz am Bodensee findet vom 31. August bis 12. September 1970 ein Internationaler Ferienkurs für Theoretische Chemie mit dem Thema «Theoretische Grundlagen der heterogenen Katalyse an Halbleitern» statt. Diese Kurse sollen Studenten und jungen Wissenschaftern mit abgeschlossenem Studium die Möglichkeit bieten, die Methoden der Theoretischen Chemie und deren Anwendung kennenzulernen. Anfragen sind zu richten an Ferienkurs, Institut für Physikalische Chemie, Robert-Mayer-Straße 11, D-6 Frankfurt am Main 1.

39. Internationaler Kongreß über industrielle Chemie. In der Zeit vom 7. bis 11. September 1970 findet in Bukarest der 39. Internationale Kongreß über industrielle Chemie statt, der unter dem Thema «Chemie und Fortschritt» steht. Auskunft erteilt das Generalsekretariat, Str. Roma, 32–34, Bukarest (Rumänien).

Informationstagung über die Sicherheit von Kernkraftwerken und die Probleme der Radioaktivität. Die Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, Postfach 2613, 3001 Bern, wird am 5./6. November 1970 im Kursaal Bern eine «Informationstagung über die Sicherheit von Kernkraftwerken und die Probleme der Radioaktivität» durchführen. Die Tagungsteilnehmer sollen einen Überblick über alle Aspekte des Problemkreises erhalten, um ihnen eine eigene Meinungsbildung zu ermöglichen. Sie sollen damit auch in die Lage versetzt werden, auf die in diesem Zusammenhang in letzter Zeit von seiten der Öffentlichkeit gestellten Fragen Antwort geben zu können.

INEL 71 mit Sondergruppe «Bio-Engineering». Die Basler Messeleitung hat vor kurzem die Einladung zur Beteiligung an der INEL 71, der 5. Internationalen Fachmesse für Industrielle Elektronik, versandt. Die Fachmesse wird vom 9. bis 13. März 1971 stattfinden. Anmeldeschluß für Aussteller ist der 31. Juli 1970. Die INEL findet alle zwei Jahre statt; sie hat sich durch ihr umfassendes internationales Angebot und den ebenso internationalen Besuch von Fachleuten einen ausgezeichneten Ruf erworben. 1969 beteiligten sich 489 Aussteller aus 17 Ländern auf 26500 m² Ausstellungsfläche, und es wurden 38500 Fachbesucher registriert. Das Ausstellungsprogramm der INEL umfaßt folgende Fachgruppen: Bauelemente; Meßtechnik; Geräte für Steuerung, Regelung, Automatisierung; Leistungselektronik; Nachrichtenübertragung; Fabrikationseinrichtungen für elektronische Produkte; Dienstleistungsbetriebe, Administration; Fachliteratur, Ausbildung. Während an der INEL 69 mit einer in Betrieb stehenden Produktionsstraße für elektronische Bauteile die Gruppe der Fabrikationseinrichtung besonders betont wurde, wird die INEL 71 durch eine Sondergruppe für den Einsatz der Elektronik in der medizinischen Wissenschaft und Praxis erweitert. Diese Sondergruppe wird streng vom übrigen Teil der Fachmesse getrennt sein und unter dem Namen «Medex 71» eine Fachveranstaltung für das gesamte Gebiet des «Bio-Engineering» bilden. Gleichzeitig wird ein diesem Thema gewidmeter Kongreß in Basel stattfinden.

13. Deutsche Kunststofftagung. Das Organisationskomitee Kunststofftagung hat beschlossen, die 13. Deutsche Kunststofftagung am 23. und 24. März 1971 in der Rheingoldhalle in Mainz durchzuführen. Abweichend von früheren deutschen Kunststofftagungen sollen schwerpunktmäßig die Fortschritte der Kunststofftechnologie im Hinblick auf konstruktive Gesichtspunkte, die ingenieurmäßige Betrachtung der technischen Anforderungen bei wichtigen Kunststoffanwendungen und Fragen der Wirtschaftlichkeit behandelt werden. Unter diesen Gesichtspunkten soll in vier Vortragssektionen über Folien und Tafeln, Formteile, Kunststoff-Schaumstoffe, Wirtschaftlichkeit des Konstruierens und Fertigens berichtet und den Tagungsteilnehmern über die Vielzahl spezieller Fachtagungen hinaus ein aktueller Überblick über Stand und Entwicklungstendenzen der Kunststoffindustrie vermittelt werden. Auskunft erteilt die Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoffindustrie, Blittersdorfplatz 37, D-6 Frankfurt am Main.

Jahresbericht 1968 der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Die Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen hat ihren Jahresbericht 1968, Teil I und II, veröffentlicht. Dieser Bericht gibt Auskunft über Symposien und Veranstaltungen, über die Tätigkeit ihrer acht Arbeitsgruppen und der Mitgliedsvereine auf dem Gebiet des Chemie-Ingenieur-Wesens. Er enthält Angaben über Autoren, Vortragsthemen und Veröffentlichungen und bildet somit ein umfangreiches Nachschlagewerk in Fragen des Chemie-Ingenieur-Wesens in Europa. Der Bericht ist als Vervielfältigungsdruck in deutscher, englischer und französischer Sprache erschienen (Format DIN A4, etwa 390 Seiten). Er ist auf Anforderung zu erhalten bei der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Generalsekretariat, Büro Frankfurt, c/o Dechema, Postfach 970146, D-6 Frankfurt am Main 97. Der Unkostenbeitrag für Mitglieder der Mitgliedsvereine der Föderation beträgt DM 35,–, für Nichtmitglieder DM 55,–.

Lehrfilme über moderne analytische Trennmethoden. Von der Firma Camag, Muttenz/Berlin, wurden zwei Lehrfilme über moderne analytische Trennmethoden herausgebracht. Nicht die Werbung, sondern eine anschauliche Einführung in die Arbeitsmethode steht im Vordergrund. Deshalb eignen sich die Filme besonders als Unterrichtsmittel für Fachkurse an Universitäten und in der Industrie. – 1. *Dünnschicht-Chromatographie* (16 mm oder Super-8-Farbfilm mit Magnetton. Länge 200 m, Spieldauer etwa 20 Minuten): Dieser Film führt in systematischer Folge durch die Arbeitsgänge der Dünnschicht-Chromatographie, angefangen beim Bereiten der DC-Platten bis zur quantitativen Direktauswertung. Auch die Geräte zur präparativen DC werden in Funktion gezeigt. Die verschiedenen Arten der Trenntechnik (Entwicklungsvorgang) werden methodisch erläutert. – 2. *Hochspannungs-Elektrophorese – Dünnschicht-Elektrophorese* (16-mm-Farbfilm mit Magnetton, Länge etwa 180 m, Spieldauer etwa 15 Minuten): Funktion und Konstruktionsprinzip beider Elektrophoresesysteme werden ausführlich erläutert. Eine praktische Aminosäuretrennung veranschaulicht die Arbeitstechnik bei der Hochspannungs-Elektrophorese. Beispiele von ein- und zweidimensionalen Trennungen werden gezeigt. Auf die Unterschiede von Papier-

Hochspannungs-Elektrophoresen einerseits und Dünnschicht-Elektrophoresen andrerseits wird besonders eingegangen.

Neue deutsch-englische Zeitschrift für Meerestechnik. mt (Meerestechnik – Marine Technology) lautet der Titel einer neuen Fachzeitschrift, deren erste Nummer kürzlich erschienen ist. *mt* wird vom Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure, in Zusammenarbeit mit dem englischen Ingenieurverlag Peter Peregrinus Ltd., Stevenage, herausgegeben. Man hat bewußt das Konzept einer über den nationalen Rahmen hinausgreifenden europäischen Zeitschrift gewählt, weil die Entwicklung der noch jungen Meerestechnik – eine der Zukunftstechnologien – Zusammenarbeit im internationalen Maßstab voraussetzt. Dementsprechend erscheinen alle Beiträge in der zweimonatlich herauskommenden *mt* in der Originalsprache Deutsch oder Englisch. Anfragen sind erbeten an die VDI-Presseabteilung, Postfach 11 39, D-4 Düsseldorf 1.

The Chemical Engineering Journal. Seit Januar 1970 erscheint im Verlag Elsevier die neue internationale Zeitschrift *The Chemical Engineering Journal*, redigiert von D. C. FRESHWATER und B. A. BUFFHAM, unterstützt von einem internationalen Redaktionskomitee. Die Zeitschrift setzt sich zum Ziel, als internationales Forum für die Veröffentlichung von Originalarbeiten, Übersichtsarbeiten und Diskussionen über die neusten Entwicklungen auf dem Gebiet des Chemie-Ingenieur-Wesens zu dienen. Die Hauptsprache ist Englisch, doch werden auch Artikel in französischer und deutscher Sprache veröffentlicht. Die Zeitschrift erscheint quartalsweise und kostet pro Jahr $ 18.00. Anfragen sind zu richten an Elsevier Publishing Company Ltd., Ripple Road, Barking, Essex (England).

Journal of Aerosol Science. Diese neue Zeitschrift erscheint im Verlag Pergamon Press, Oxford/London. Es sollen Beiträge aufgenommen werden über Bildung und Reaktionen von Aerosolen, chemische, mechanische, optische, elektrostatische und analytische Probleme der Aerosolforschung u. a. m. Die Zeitschrift erscheint vierteljährlich und kostet pro Jahr $ 30.00.

Koordinierendes Organ für die technologische Forschung in England. Die britische Industrie hat ein eigenes koordinierendes Organ für die technologische Forschung in den siebziger Jahren ins Leben gerufen. Es ist die Confederation of Industrial Research Associations (CIRA), und ihre Gründungsmitglieder kommen aus etwa 42 industriellen Forschungsverbänden, die den Großteil der verarbeitenden Industrie umfassen. Hauptaufgabe des neuen Gremiums ist es, als zentrales Verbindungs- und Informationsbüro für die Mitgliedverbände zu dienen, mit dem Ziel, einen stärkeren Informationsaustausch zwischen den verschiedenen Sektoren anzuregen, der – so hofft man – zu zahlreicheren und lohnenderen Forschungsprojekten führen wird. Darüber hinaus bietet CIRA in Großbritannien und anderen Ländern einen Informationsdienst über die Tätigkeiten der Forschungsverbände. Die Adresse lautet: The Confederation of Industrial Research Association, 29/30 St. James's Street, London S. W. 1.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

50 Jahre Schweizerischer Chemiker-Verband

Der Schweizerische Chemiker-Verband wurde am 4. Juli 1920 in Bern gegründet. Er wird nach nun 50jährigem Bestehen seiner Gründung im August an einer Feier in Bern gedenken. Der Feier wird ein dreitägiges internationales Symposium über «BIOPOLYMERE» vorausgehen.

Internationales Symposium über «Biopolymere»

26. bis 28. August 1970 in Bern (Institut für Exakte Wissenschaften der Universität, Sidlerstraße 5)
Eingeladene prominente Referenten werden aktuelle Probleme aus folgenden Gebieten behandeln:

26. August: Proteine
27. August: Nukleinsäuren
28. August: Kohlenhydrate und Kohlenhydratkomplexe

Jubiläumsfeier

28. August: 17.30 Uhr: Empfang der geladenen Gäste. 20.30 Uhr: Konzert der «Camerata» im Rathaus
29. August: 9.30 Uhr: *Festsitzung* im Rathaus. *Festvortrag* von Prof. Dr. H. BLOCH, CIBA Aktiengesellschaft, Basel: *Gedanken zu einer schweizerischen Forschungspolitik*, anschließend Bankett im Hotel Bellevue-Palace

Den Mitgliedern des Verbandes wird das ausführliche Programm mit Anmeldeformular per Post zugestellt.

Allen weiteren Interessenten werden diese Unterlagen auf Anfrage gerne zugesandt, und zwar durch das Sekretariat des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstraße 12, 8008 Zürich, Telefon 051 32 90 69.

Studenten können bei unserem Sekretariat kostenlos eine Karte zur Teilnahme am Symposium beziehen.

Protokoll der 51. Generalversammlung

Samstag, 31. Januar 1970, 9.15 Uhr

im Chemiegebäude der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Vorsitz: Dr. MAX LÜTHI, Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.
Anwesend (laut Präsenzliste): 46 Mitglieder.

Nach einer einleitenden Begrüßung gedenkt der Vorsitzende der im vergangenen Jahre verstorbenen Mitglieder, deren Andenken hierauf von der Versammlung in der üblichen Weise geehrt wird (siehe Jahresbericht).

Traktanden:

1. Das Protokoll der 50. Generalversammlung vom 1. Februar 1969 (siehe *Chimia 23* [1969] 241) wird genehmigt.

2. Der von Präsident Dr. MAX LÜTHI erstattete Bericht über die Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1969 (siehe *Chimia 24* [1970] 44) wird genehmigt.
3. Rechnungsablage: Die von Quästor W. BURRI, Ing.-Chem., vorgelegte Jahresrechnung 1969 wird auch diesmal vervielfältigt an die anwesenden Mitglieder verteilt, in verschiedenen Punkten noch näher erläutert und nach Verlesung des Berichtes der Rechnungsrevisoren (E. STILLI, dipl. Chem., und Dr. H. ZWICKY) gemäß deren Antrag unter Verdankung durch den Vorsitzenden genehmigt.
4. Budget und Jahresbeitrag 1970: Zu dem wie üblich mit der Jahresrechnung 1969 vorgelegten Budget für 1970 erklärt der Vorsitzende, daß wegen zunehmender Kosten, speziell bei der Herausgabe der *Chimia*, eine Verbesserung der Einnahmen angestrebt werden muß. In diesem Sinne beantragt der Vorstand, für 1970 den Beitrag der ordentlichen Mitglieder um Fr. 5.– von bisher Fr. 35.– auf Fr. 40.– zu erhöhen, die Beiträge für die studierenden Mitglieder mit Fr. 15.– und für die Firmenmitglieder mit Fr. 100.– jedoch unverändert zu belassen. Diesem Antrage wird ohne Diskussion einstimmig zugestimmt.
5. Neue Zweckbestimmung des Wilhelm-Buser-Fonds: Der Vorsitzende erinnert daran, daß dieser Fonds im Jahre 1960 mit einer erstmaligen Zuweisung von Fr. 10 000.– aus dem Überschuß der ILMAC 1959 gegründet wurde. Er hat seither in gleicher Weise neue Zuwendungen erhalten. Eine weitere Äufnung erscheint nicht mehr sinnvoll, hingegen hat sich eine Neubestimmung der Verwendung seiner Erträgnisse aufgedrängt. Auf Vorschlag von Prof. Dr. W. SIMON hat der Vorstand in einem neuen Reglement für den Wilhelm-Buser-Fonds bestimmt, daß aus seinen Mitteln jährlich ein «Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes» in Höhe von Fr. 4000.– für hervorragende Arbeiten auf einem Gebiete der Chemie erteilt werden kann, das zuvor vom Vorstand des SChV bestimmt wird. Der Preis soll erstmals im laufenden Jahre zur Ausschreibung gelangen und an der diesjährigen Jubiläumsfeier des Schweizerischen Chemiker-Verbandes verliehen werden. Alle Einzelheiten darüber werden in der *Chimia* publiziert (siehe *Chimia 24* [1970] 84, Nr. 2, Februar 1970).
   Prof. Dr. W. SIMON teilt ergänzend mit, daß die diesjährige Preisverleihung für eine Arbeit auf dem Gebiete der analytischen Chemie erfolgen soll und daß die Kommission, welche über die Verleihung des Preises zu entscheiden hat, bereits provisorisch konstituiert worden ist.
   Die Versammlung nimmt von diesen Mitteilungen zustimmend Kenntnis.
6. Veranstaltungen anläßlich der Feier zum 50jährigen Bestehen des SChV (29. August 1970 in Bern): Der Vorsitzende kündigt an, daß hierüber eine Orientierung auf dem Zirkularwege folgen wird, und gibt aus dem vorgesehenen Programm einige Einzelheiten bekannt. Vorgängig des Jubiläums findet in Bern ein vom SChV organisiertes dreitägiges Internationales Symposium über «Biopolymere» statt.
7. Ernennung von Ehrenmitgliedern (Artikel 11 der Statuten): Der Vorsitzende erinnert daran, daß die beiden Ehrenmitglieder, welche der SChV seit seiner Gründung ernannt hat (Dr. A. EBERT und Dr. CH. SCHWEIZER), bereits vor Jahren verstorben sind. Er verliest Artikel 11 der Statuten und gibt bekannt, daß der Vorstand des SChV der Generalversammlung den Antrag für zwei Ernennungen unterbreitet, die anläßlich der Jubiläumsfeier des SChV vom 29. August 1970 erfolgen sollen.
   Diesem Antrage wird von der Versammlung einstimmig und mit Akklamation zugestimmt.
8. Weitere Tätigkeit: Der Vorsitzende teilt mit, daß im Jahre 1971 die 5. ILMAC in gleicher Form wie bisher zur Durchführung gelangt und hierbei das 3. Schweizerische Treffen für Chemie stattfinden wird. Das weitere Tätigkeitsprogramm für das nächste Jahr befindet sich noch im Studium. Anregungen aus dem Mitgliederkreis werden wie immer gerne entgegengenommen.
9. Verschiedenes: Das Wort wird nicht verlangt.
   Schluß der Generalversammlung: 10.55 Uhr.

Der Protokollführer:
E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

Neues Mitglied

Hans-Rudolf Ott, dipl. Chem. HTL, Philosophenweg 6, 4800 Zofingen

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Schweizerische Gesamtausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Februar 1970, kumulativ für Januar bis Februar 1970, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	Februar 1970	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Febr. 1970	Februar 1969	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Febr. 1970
Maschinen und Apparate	379 660	22,3	711 307	335 130	22,0	601 501
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	107 666	6,3	191 018	93 432	6,1	173 851
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	69 741	4,1	136 169	63 054	4,1	117 460
Diverse Fahrzeuge	11 508	0,7	21 180	6 763	0,5	16 182
Diverse Metalle	105 882	6,2	201 943	98 726	6,5	177 068
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	54 047	3,2	98 400	68 450	4,5	136 018
Uhren	193 173	11,3	344 090	178 955	11,8	306 561
Chemische Erzeugnisse	**382 260**	**22,4**	**741 562**	**346 426**	**22,8**	**673 865**
Textilien (ohne Position 5910.01)	160 618	9,4	304 564	146 032	9,6	282 932
Übrige Warengruppen	239 395	14,1	443 794	183 879	12,1	361 485
Total	1 703 950	100,0	3 194 027	1 520 847	100,0	2 846 923
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 12,0		+ 12,2	+ 17,6		+ 13,7

Schweizerische Gesamteinfuhr

Warengruppen	Februar 1970	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Febr. 1970	Februar 1969	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Febr. 1970
Maschinen und Apparate	298 393	13,8	490 591	137 629	8,8	289 754
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	116 844	5,4	217 955	86 180	5,5	169 714
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	45 513	2,1	87 538	35 198	2,2	69 158
Diverse Fahrzeuge	170 319	7,9	335 223	168 537	10,7	312 256
Diverse Metalle	310 826	14,3	615 222	174 511	11,1	374 112
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	70 267	3,2	133 748	60 581	3,9	114 135
Uhren	12 405	0,6	22 747	9 695	0,6	17 897
Chemische Erzeugnisse	**238 569**	**11,0**	**475 958**	**175 935**	**11,2**	**378 414**
Textilien (ohne Position 5910.01)	209 946	9,7	402 240	163 730	10,4	329 558
Übrige Warengruppen	693 806	32,0	1 378 209	560 415	35,6	1 142 331
Total	2 166 888	100,0	4 159 413	1 572 411	100,0	3 197 329
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 37,8		+ 30,1	+ 2,6		+ 6,2

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Februar 1970, verglichen mit Februar des Vorjahres, folgende Ausfuhren / Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapitel	Export Febr. 1970	Export Total Jan. bis Febr. 1970	Export Febr. 1969	Export Total Jan. bis Febr. 1969	Import Febr. 1970	Import Total Jan. bis Febr. 1970	Import Febr. 1969	Import Total Jan. bis Febr. 1969
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	4973	10099	5840	10787	18371	38872	15597	38687
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	132100	261941	124753	239691	82012	168682	57703	124608
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	66898	135867	57622	126807	19080	33675	13092	27852
Chemische Düngemittel	*31a*	16	30	213	485	5442	10537	4082	9264
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	75793	146546	68068	135166	17710	32942	12673	25617
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	16278	34094	16782	31354	10552	20071	6195	12860
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	9683	18159	6730	13717	6172	11661	5400	11091
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	910	1673	715	1475	2148	4625	1913	4038
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	276	1472	309	518	437	793	534	920
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	*37c*	161	304	56	109	872	1720	400	931
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	47045	78997	43034	69947	11677	23614	11033	25919
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	23141	42129	18086	35506	46412	92319	32581	67211
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div.*e*	4986	10251	4218	8303	17684	36447	14732	29416
Total		382260	741562	346426	673865	238569	475958	175935	378414
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+ 10,3	+ 10,0	+ 22,7	+ 22,3	+ 35,6	+ 25,8	+ 2,4	+ 12,3

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* 1502.10, 1503.10, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. – *17* 1702.18. – *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, 2707.32, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Brasilien. Mit Dekretgesetz vom 4. Februar 1970 wurde die Vorschrift eines Konsularvisums auf Handelsfakturen für Importe jeglicher Herkunft aufgehoben. Das Dekret trat dreißig Tage nach seiner Publikation im Amtsblatt (nach Auskunft des brasilianischen Generalkonsulates in Zürich am 7. März 1970) in Kraft. – Die Abschaffung des Konsularvisums auf Handelsfakturen durch Brasilien ist als ein weiterer Schritt in der Richtung der Liberalisierung des Außenhandels zu werten. Namentlich werden auch die Schwierigkeiten beseitigt, die sich aus der Vorschrift ergaben, wonach die Unterlagen innert dreißig Tagen nach dem Versand der Ware vorzulegen waren.

Spanien. Gemäß einem am 26. Februar 1970 veröffentlichten Dekret des Industrieministeriums muß inskünftig für die Installation neuer oder die Vergrößerung sowie Umsiedlung bereits bestehender Fabriken für synthetische Fasern, Polymerisations- und Mischpolymerisationserzeugnisse, Spezialprodukte für die Kautschukgewinnung vorher eine Genehmigung eingeholt werden. Mit dieser Maßnahme soll verhindert werden, daß durch private Initiative Umstände geschaffen werden, die auf die Dauer die Wirtschaft des Landes ungünstig beeinflussen.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Die Acidität der CH-Säuren. Von H. F. Ebel. IV + 100 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1969. Broschiert DM 21,–. – Im Hinblick auf die Bedeutung der Acidität für die theoretische und die experimentelle Chemie ist das Erscheinen dieser Monographie sehr zu begrüßen. Der Autor hat das in zahlreichen Originalarbeiten und Referaten über Teilbereiche zum Thema CH-Säuren im weitesten Sinne enthaltene Wissen zusammengetragen und kritisch gewertet und somit die bisher wohl umfassendste Darstellung dieses Gebietes gegeben. Im ersten Teil werden die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Acidität abgehandelt und dabei besonders auf saubere Begriffsbildung geachtet, da nicht alle gängigen Methoden zu vergleichbaren Aciditätsmaßen führen. Das kommt auch in der Aufgliederung des zweiten Teiles zum Ausdruck, in dem Aciditätskonstanten tabellarisch gesondert nach der Art des Lösungsmittels aufgeführt sind. Für die Tabellen wird kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben; sie sind eher beispielhaft und enthalten neben den Literaturzitaten zum Teil auch Hinweise auf die jeweilige Bestimmungsmethode. Jede Tabelle wird durch erläuternde, ergänzende, zum Teil auch kritische Bemerkungen eingeleitet. Schließlich wird noch auf wenigen Seiten der Zusammenhang zwischen Acidität und Struktur kurz angedeutet. Der Autor verweist aber diesbezüglich schon im Vorwort auf ausführlichere Literatur. Die reichlichen Literaturzitate werden durch eine Bibliographie im Anhang ergänzt. Ein Formelregister erhöht den Gebrauchswert des Bändchens. Diese Monographie zeichnet sich durch klare und übersichtliche Darstellung des Stoffes aus und dürfte dem theoretisch interessierten wie dem experimentell arbeitenden Chemiker gleichermaßen wertvolle Informationen und Anregungen bieten und sollte daher weite Verbreitung finden, wozu sie bestens empfohlen werden kann. *H. H. Westen*

Characterization and Analysis of Polymers by Gas Chromatography. Von M. P. Stevens. Techniques and Methods of Polymer Evaluation, Vol. 3. XII + 198 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden $ 12.75. – Die Untersuchung von Polymeren mit Hilfe der Gaschromatographie ist in verhältnismäßig kurzer Zeit zu einer Methode geworden, die quantitative Aussagen nicht nur über die Zusammensetzung von Polymeren und Kopolymeren, sondern auch über deren Mikrostruktur (z. B. Taktizität) machen kann. Neben der Untersuchung des (nichtflüchtigen) Polymeren, das zunächst chemisch oder thermisch in flüchtige Bestandteile zerlegt werden muß, spielt die Analyse der im Polymeren meist enthaltenen flüchtigen Stoffe (Monomere, Lösungsmittel, Weichmacher u. v. a.) sowie die Prüfung der Reinheit der Monomeren eine wichtige Rolle. Das obengenannte Werk enthält daher nach einer kurzen Einführung in das Prinzip der Methode (6 Seiten) ein Kapitel: «Analysis of Volatile Materials in Polymers» (30 S.) sowie ein Schlußkapitel: «Monomer Purity» (32 S.). Innerhalb dieses Rahmens befinden sich die drei verbleibenden Kapitel, die direkt der Analyse und Charakterisierung von Polymeren gewidmet sind: «Characterization by Chemical Degradation» (27 S.), «Characterization by Thermal Degradation» (78 S.) und ein kurzer Überblick über einige spezielle Methoden wie Reaktions-, inverse Gaschromatographie u. a. (7 S.). Jedes der sechs Kapitel enthält ein Literaturverzeichnis mit insgesamt 380 Zitaten bis einschließlich des Jahres 1968. Für schwerer zugängliche Literatur ist das jeweilige Referat in *Chemical Abstracts* zusätzlich angegeben. – Die vorliegende Monographie wendet sich an den mit der Charakterisierung von technisch wichtigen Polymeren beschäftigten Analytiker. Natürlich vorkommende Polymere sind nicht in gleich starkem Maße berücksichtigt. Die Gliederung in den einzelnen Kapiteln nach Polymer- bzw. Monomerklassen stellt das Gebotene in übersichtlicher Form dar, so daß das Buch auch als Nachschlagewerk geeignet ist. Der Benützer wird auch die Angaben der jeweiligen Chromatographierbedingungen (Kolonne, Füllung, Temperatur, Trägergas, Strömungsgeschwindigkeit), aber auch die Hinweise auf experimentelle Techniken sowie fertig gelieferte Auswertungsformeln zu schätzen wissen. Demgegenüber scheinen dem Rezensenten chemisch-kinetische und mathematisch-statistische Betrachtungen, wie sie für Abbaureaktionen von Polymeren von Wichtigkeit sind, in den Hintergrund zu treten. – Alles in allem liegt hier ein Werk vor, dessen Lektüre nicht nur dem auf diesem Gebiet tätigen Analytiker, sondern auch dem präparativ arbeitenden Polymerchemiker (Kapitel über Monomer-Reinheit!) sowie dem Studierenden der makromolekularen Chemie empfohlen werden kann. Die Ausstattung des Buches ist vorzüglich, was allerdings bei dem Preis erwartet werden darf.

R. Bareiß

Dechema - Werkstoff - Tabelle, 3. Bearbeitung, 16. Lieferung der Gruppe «Chemische Beständigkeit der Werkstoffe». Herausgegeben im Auftrag der Dechema von E. Rabald † und D. Behrens. Verlag Chemie, Weinheim 1970. 70 Blatt, gelocht für Ordner DM 35,– (Dechema-Mitglieder erhalten 20% Rabatt). – Die 16. Lieferung der Beständigkeitstabelle umfaßt die angreifenden Mittel Phthalsäure und Phthalsäureanhydrid (8 Blätter), Schwefeldioxyd (8 Blätter), Schwefelsäure (38 Blätter) sowie Silbernitrat, Tetraäthylblei, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, Trikresylphosphat und Vinylchlorid (je 2 bis 5 Blätter). – Auf den Aufbau und die Anwendungsmöglichkeiten dieses Tabellenwerkes wurde bei der Besprechung der 14. und 15. Lieferung näher eingegangen (vgl. *Chimia 21* [1967] 446 und *23* [1969] 281). *F. Aebi*

Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik. Von W. A. R. Vauck und H. R. Müller. 3. Auflage. XXVIII + 744 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden 1969. Gebunden MDN 49,50. – Das in einer überarbeiteten Auflage 1969 erschienene Werk wendet sich an die Studierenden der Chemie in den ersten Semestern. Es soll eine Übersicht über das chemische Apparatewesen geben und umfaßt deshalb einen sehr weiten Stoffbereich: Der erste Teil ist den mechanischen Grundoperationen, wie dem Fördern von Flüssigkeiten und Gasen, dem Trennen disperser Systeme (Sedimentieren, Filtrieren, Zentrifugieren) sowie dem Zerkleinern (Mahlen, Brechen) fester Stoffe gewidmet. Auch das Mischen und Dosieren fester und flüssiger Güter wird besprochen. Der zweite Teil befaßt sich mit den thermischen Grundoperationen. Neben den Grundlagen des Wärmeaustausches werden die Verfahren der Beheizung und Kühlung chemischer Reaktoren und Apparate erläutert. Phasendiagramme von Zwei- und Mehrkomponentensystemen führen zu den Grundlagen des Stoffaustausches (Verdampfen, Kristallisieren, Trocknen, Destillieren, Extrahieren, Absorbieren). – Neben den theoretischen Grundlagen werden auch Apparatebeispiele im Schnitt und in Photographien vorgeführt. Die verwendeten Maßsysteme sind im Einklang mit den internationalen Normen. – Wegen der Stoffülle können die einzelnen Grundoperationen nur oberflächlich auf den 745 Seiten des Buches besprochen werden; die Anforderungen an die mathematischen Kenntnisse des Lesers sind gering. Die Literaturhinweise beschränken sich auf ein Aufzählen der entsprechenden Handbücher über die einzelnen Grundoperationen; auf Originalliteratur aus Zeitschriften wird nur ausnahmsweise verwiesen. Gesamthaft gesehen bildet das Werk eine leicht erfaßliche Einführung in das chemische Apparatewesen und dient somit auch dem in der Praxis stehenden Ingenieur, der sich über dieses Gebiet ins Bild setzen will. *W. Richarz*

Einführung in die Chemie. Von H. R. Christen. 4., überarbeitete Auflage. XII + 479 Seiten. Salle Verlag, Frankfurt am Main/Hamburg 1969. Gebunden DM 19,60. – Das Werk enthält drei Teile: im 1. Teil, «Grundzüge der anorganischen Chemie», wird das Grundwissen zunächst noch induktiv vermittelt, während im 2. Teil, «allgemeine Chemie und Metalle», die Erkenntnisse über Atommodelle und Periodensystem, chemische Bindung und Reaktionskinetik entwickelt und auf den bereits erarbeiteten Stoff angewandt werden. Der 3. Teil, «organische Chemie», enthält neben der üblichen Stofflehre spezielle theoretische Kapitel über das Orbital-Modell der Atome, über organische Reaktionstypen, über Probleme der Strukturaufklärung und Synthese und über physiologisch-chemische Vorgänge. – Auffallend ist die überaus ansprechende Aufmachung: übersichtlicher Text, meist mehrfarbige Tabellen, Schemazeichnungen und Molekülmodelle und ausgezeichnete Farbaufnahmen. – Das Werk eignet sich als Lehr- und Sachbuch für alle diejenigen, die sich in die Chemie einarbeiten und einen ersten Überblick gewinnen wollen. *H. Arm*

Lehrprogramm Chemie, Band 1. Von J. Nentwig, M. Kreuder und K. Morgenstern. XIII + 673 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1969. Broschiert DM 22,–. *Lehrerhandbuch zu Band 1:* VI + 72 Seiten. Broschiert DM 8,–. Bei Sammelbestellungen von Band 1 von mindestens 10 Exemplaren wird auf Wunsch das Lehrerhandbuch kostenlos mitgeliefert. – Laut Verlagsprospekt nähert sich das Lehrprogramm «dem Idealfall des Einzelunterrichts, bei dem sich der Lehrer ausschließlich einem einzigen Schüler widmen kann». Einzelunterricht ist sicher dann kein Idealfall mehr, wenn die Lehrer an einer antiquierten Chemie festhalten. Schon im Vorwort wird darauf hingewiesen, daß bewußt einige Vereinfachungen gemacht wurden: «z. B. wurden die Atomgewichte auf Wasserstoff (nicht auf Kohlen-

stoff) als Einheit bezogen, die chemische Bindung nicht näher differenziert, der Ionenbegriff nicht eingeführt und die Wertigkeit nicht in Zusammenhang mit dem Atombau gebracht.» Diese Vereinfachungen wirken sich verheerend aus. Elektrolysevorgänge, die an einigen Beispielen vorgeführt werden, müssen – wie auch alle andern Redoxreaktionen – völlig unverständlich bleiben. Auf ein zeitgemäßes Säure-Base-Konzept wird wenig Wert gelegt: Definitionsgemäß enthalten alle Basen Sauerstoff und Wasserstoff (S. 227). Deshalb muß NH_3 mit H_2O gezwungenermaßen quantitativ zu NH_4OH reagieren, zu einer Verbindung, die mit NaOH und KOH in eine Reihe gestellt wird. Kaum zu überbieten sind die sogenannten «Bauformeln» salzartiger Stoffe. Die KEKULÉsche Konstanz der Valenz wird zwar nicht mehr beibehalten, bis zu den Erkenntnissen von ARRHENIUS (1887) darf jedoch der Leser nicht vorstoßen. Amüsant ist die «Bauformel» des $KAl(SO_4)_2$: man glaubt die malträtierten Valenzstriche quitschen zu hören. Diese Kostproben sollen genügen. – Es bleibt unverständlich, daß Autoren und Verlag das Buch sogar für Hochschulstudenten empfehlen. Es darf nicht einmal Laboranten empfohlen werden, denn auch sie haben Anrecht auf einen zeitgemäßen Unterricht. Glücklicherweise stehen für alle Unterrichtsstufen gute deutschsprachige Lehrbücher zu Verfügung. Sie sind zwar nicht programmiert; aber vielleicht nehmen die Autoren des «Lehrprogramms» mit einem modernen und erfolgreichen Lehrbuchautor Kontakt auf. Einem *modernen* Lehrprogramm Chemie wäre der Absatz bestimmt gesichert. *R. Grauer*

Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes. Von Y. MARCUS und A. S. KERTES. XII + 1037 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1969. Gebunden 315 s. – Der Chemiker ist oft vor die Aufgabe gestellt, aus einem Gemisch eine selektive Abtrennung bestimmter Stoffe durchzuführen. Besonders in der anorganischen Chemie, im Falle von Metallen, läßt sich das gegebene Problem oft durch Verwendung von geeigneten Ionentauschern oder Lösungsmitteln lösen. Meistens ist es aber erst notwendig, das in Lösung befindliche Metall in die Form eines bestimmten Komplexes überzuführen, der vom Harz oder vom Lösungsmittel selektiv aufgenommen wird. Es ist leicht ersichtlich, daß neben den Eigenschaften des verwendeten Systems auch die in Lösung sich abspielenden Gleichgewichte bekannt sein müssen. Es ist deshalb erfreulich, daß zwei Komplexchemiker als Autoren des vorliegenden Buches zeichnen. – Das vorliegende Werk gibt zuerst Auskunft über die physikalische Chemie der wässerigen (Kap. I, 92 S.) und der nichtwässerigen (Kap. II, 94 S.) Lösungen von Elektrolyten. Im dritten Kapitel wird die Komplexbildung in Lösung behandelt (52 S.). Es folgen dann: IV. Ionentauscher (81 S.); V. Kationenaustausch von Komplexen (39 S.); VI. Anionenaustausch von Komplexen (66 S.); VII. Grundlagen der Extraktion mit Lösungsmitteln (74 S.); VIII. Extraktion von Assoziaten (76 S.); IX. Extraktion durch Solvatation (162 S.); X. Extraktion durch Ionenpaarbildung (78 S.); XI. Synergetische Extraktion (44 S.); XII. Anwendungen von Verteilungsmethoden (54 S.); XIII. Anhang mit zahlreichen Daten über Aktivitätskoeffizienten von Elektrolyten in wässeriger Lösung, die physikalischen Eigenschaften von Lösungsmitteln, die Löslichkeit von organischen Lösungsmitteln im Wasser sowie die Löslichkeit von Wasser in organischen Lösungsmitteln, die Eigenschaften käuflicher Ionentauscher und schließlich Tabellen über die Verteilung von Metallen bei Extraktionen. Das schön ausgestattete Buch richtet sich vor allem an jene, die ihre Kenntnisse in diesen neuen Methoden vertiefen wollen. Dank den Tabellen dient es auch als Nachschlagewerk. Die mehreren Tausende von Literaturzitaten, bis etwa Ende 1967, werden dabei sicherlich sehr nützlich sein. – Die wenigen Druckfehler sind in einem Buch von mehr als 1000 Seiten kaum zu vermeiden. Unbegreiflich ist aber die nicht einheitliche Anwendung von Symbolen in den einzelnen Kapiteln des Buches. Bis Seite 498 werden z. B. bei der Angabe von Konzentrationen runde Klammern verwendet, während in der zweiten Hälfte des Buches eckige Klammern vorgezogen werden. Im letzten Kapitel kommt wiederum das im ersten Teil benutzte Symbol in Erscheinung! Diese Verwechslung kann zu Komplikationen führen, wenn man bedenkt, daß die runden Klammern üblicherweise für Aktivitäten verwendet werden. Für die Bildungskonstanten hätte man sich mit der eindeutigen Anwendung von vier Symbolen begnügen können, z. B. β_n, k_n bzw. β_n^T und k_n^T. In der Diskussion der Hydratationsenthalpie wird sichtbar, daß sich die Autoren nicht über die verschiedenen benützten Konventionen bei der Angabe dieser Größe bewußt sind (z. B. Bildungsenthalpie von $H_{aq}^+ = 0$ oder aber Hydratationsenthalpie von $H_{aq}^+ = 0$).
G. Anderegg

Theoretische Grundlagen der allgemeinen Kristalldiagnose im durchfallenden Licht. Von R. RATH. VIII + 133 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 48,–. – Das Buch gibt eine sehr klare Einführung in die theoretischen Grundlagen der Kristalloptik, basierend auf den Maxwellschen Gleichungen, welche für ein Verständnis und die Anwendung der Diagnose in durchfallendem Licht notwendig sind. Es werden behandelt: ein- und dreidimensionale Lichtausbreitung, mikroskopische Messung der Brechung (Beckesche Linie), Zusammensetzung von Planwellen, Intensitätsabhängigkeit von der Phasendifferenz und der Lage, mikroskopische Messung der Doppelbrechung (Kompensatoren, optische Aktivität), Formdoppelbrechung, Achsenbilder, mikroskopische Bestimmung des Charakters der Doppelbrechung und Einfluß der Absorption. – Jedermann, der diese optischen Erscheinungen wirklich *ab initio* verstehen will, wird mit Vorteil zu diesem sehr schön gedruckten, wenn auch etwas kostspieligen Bande, der eine Fortsetzung von POKKELS, *Lehrbuch der Kristalloptik*, bildet, greifen. *W. Nowacki*

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHMER), Vol. 20: *Tetracyclines to Unsaturated Polyesters.* Herausgegeben von A. STANDEN. 2nd Edition. XIV + 839 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 470 s (Subskriptionspreis 350 s).

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 11: *Polyesters to Rayons.* Herausgegeben von H. F. MARK, N. G. GAYLORD und N. M. BIKALES. XIII + 847 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 470 s (Subskriptionspreis 350 s).

Mises au point de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique, 19e série. Publiées sous la direction de J. A. GAUTIER et P. MALANGEAU. 208 pages. Masson, Paris 1970. Broché 80 F.

L'Industrie Chimique 1968–1969. Herausgegeben von der Organisation de Coopération et de Développement Economique (OCDE). 264 Seiten. Verlag OCDE, Paris 1970. Broschiert.

Energy Transfer and Organic Photochemistry. Von A. A. LAMOLA und N. J. TURRO. Technique of Organic Chemistry, Vol. XIV. Herausgegeben von P. A. LEERMAKERS und A. WEISSBERGER. XII + 374 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 175 s.

Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Band 1. Herausgegeben von R. WEGLER. XXIV + 671 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Gebunden DM 180,–.

Thiamin Diphosphate and Its Catalytic Functions. Von L. O. KRAMPITZ. 65 Seiten. Verlag Dekker, New York 1970. Gebunden $ 5.75.

Handbuch der Lebensmittelchemie, Band 6: *Alkaloidhaltige Genußmittel, Gewürze, Kochsalz.* Gesamtredaktion: J. SCHORMÜLLER. XXIV + 770 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Gebunden DM 248,– (Subskriptionspreis DM 198,40).

Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 8: *Bromine to Carrier Gas and Vacuum Fusion Methods.* Herausgegeben von F. D. SNELL und L. S. ETTRE. XVI + 737 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 425 s (Subskriptionspreis 310 s).

Molecular Complexes. A Lecture and Reprint Volume. Von R. S. MULLIKEN und W. B. PERSON. XVI + 498 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 185 s.

Aminosäuren, Peptide, Proteine. Eine Einführung. Von H. D. JAKUBKE und H. JESCHKEIT. 301 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1969. Gebunden M 52,–.

Progress in Molecular and Subcellular Biology, Vol. 1. Herausgegeben von F. E. HAHN. VII + 237 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 58,–.

Problems in Organic Reaction Mechanisms. Von H. HÖVER. 468 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 180 s.

Markov Chains and Monte Carlo Calculations in Polymer Science. Herausgegeben von G. G. LOWERY. XII + 329 Seiten. Verlag Dekker, New York 1970. Gebunden $ 19.75.

Molekülbau. Theoretische Grundlagen und Methoden der Strukturermittlung. Von W. SCHULZE. Sammlung Göschen, Band 786. 2., durchgesehene Auflage. 122 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1970. Broschiert DM 3,60.

Einführung in die Festkörperphysik, Band II. Von K. H. HELLWEGE. Heidelberger Taschenbücher, Band 34. X + 249 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Geheftet DM 12,80.

Solvent Extraction Research. Proceedings of the Fifth International Conference on Solvent Extraction Chemistry. Edited by A. S. KERTES and Y. MARCUS. XVI + 439 pages. Wiley-Interscience, New York/London 1970. Bound 280 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Foronbrillantviolett E-2 RL Granulat*

Mit diesem neuen anthrachinoiden Dispersionsfarbstoff ergänzt SANDOZ AG, Basel, das bestehende Foron-Sortiment. Die wichtigsten Eigenschaften lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Reine, brillante Nuance, kräftiges Aufbauvermögen, gute Dispersionsstabilität sowie sehr gute Woll- und Baumwollreserve. Der Farbstoff ist reduktions- und hydrolysenbeständig. Besondere Vorteile sind die guten Licht- und perfekten Naßechtheiten auf Polyester. Als typischer Foron-E-Farbstoff deckt Foronbrillantviolett E-2 RL Granulat affinitätsbedingte Streifigkeiten gut. Er wird besonders empfohlen für das Färben vorfixierter Stückware (Reinpolyester und Polyester-Anteil in Fasermischungen) und für texturiertes Polyester in Stücken und Garn. Der neue Farbstoff eignet sich zum Färben von Polyester-Teppichen.

Im Druck wird er für Polyester, Acetat und Triacetat nach der Dämpfmethode empfohlen. Für Triacetat kann außerdem das Schnellfixierverfahren mit Thioharnstoff, für Acetat und Triacetat auch das ®Sandotherm-ACS-Verfahren eingesetzt werden.

Im Sortiment für das Färben und Bedrucken von Acetat und Triacetat wird der neue Farbstoff unter der Bezeichnung «®Artisilbrillantviolett 2 RL Granulat» geführt (Musterkarten-Nachträge 4487, 4488, 4489, 4490).

® *Nylosanrot N-2 RBL / C-2 RBL*

Mit diesem neuen Säurefarbstoff erweitert SANDOZ AG, Basel, ihr Nylosan-Sortiment zum Färben und Bedrucken von Polyamidfasern. Der neue Farbstoff nimmt eine Stellung zwischen den Nylosan-E- und den -N-Marken ein; erstere zeichnen sich durch ein gutes Egalisiervermögen aus, letztere umfassen vor allem gut neutralziehende Produkte.

Die wichtigsten Eigenschaften des neuen Farbstoffes sind seine reine und neutrale Nuance, sein gutes Neutralzieh- und Egalisiervermögen. Das Deckungsvermögen materialbedingter Streifigkeiten ist selbst ohne ®Lyogen P gut, bei Differential-dyeing-Fasern werden die R- und D-Typen gut differenziert. Im Druck zeichnet sich das neue Produkt durch ein kräftiges Aufbauvermögen auf texturierten Polyamidfasern aus.

Nylosanrot N-2 RBL weist sehr gute Lichtechtheiten auf. Die Naßechtheiten sind, sofern mit ®Nylofixan P oder Tannin/Brechweinstein nachbehandelt wird, selbst in dunklen Tönen gut.

Das neue Produkt dient als Selbstfarbstoff oder als Kombinationselement zum Färben von Artikeln, an deren Lichtechtheit hohe Ansprüche gestellt werden, wie beispielsweise für Teppiche, Bezugs- und Dekorationsstoffe sowie Oberbekleidungsartikel. Im Teppichsektor, wo vor allem das gute Neutralziehvermögen von Bedeutung ist, wird der neue Farbstoff unter der Bezeichnung «Nylosanrot C-2 RBL» geführt (Nachtrag 4417).

® *Cartasolblau 2 GF*

Das Cartasol-Sortiment, eine speziell für die Papierindustrie geschaffene Farbstoffreihe der SANDOZ AG, Basel, ist mit einer weiteren Blaumarke, Cartasolblau 2 GF, ergänzt worden. Das neue Produkt ist, wie die übrigen Vertreter dieser Gamme, sowohl in Granulat- als auch in flüssiger Form lieferbar. Cartasolblau 2 GF ist ein substantiver, anionischer Farbstoff, der sich durch seine reine Nuance, seine außerordentlich hohe Kaltwasserlöslichkeit und gute Benetzbarkeit der Granulat-Marke sowie seine hohe Affinität zu gebleichten und ungebleichten Zellstoffen auszeichnet. Er ergibt farblose Abwässer, zeigt äußerst geringe Neigung zur Zweiseitigkeit und ist unempfindlich gegen *p*H-Schwankungen. Von seinen Echtheiten sind insbesondere die sehr guten Naßechtheiten erwähnenswert.

Cartasolblau 2 GF eignet sich, dank seiner hohen Substantivität, besonders zum Färben holzfreier, ungeleimter und wenig gemahlener Tissue-Papiere. Es kann für Masse- und Tauchfärbungen sowie zum Einfärben von Streichmassen eingesetzt werden. Die Flüssig-Marke erlaubt dank Volumenmessung eine saubere und rationelle Farbstoffzugabe und eignet sich insbesondere für Continue-Verfahren. Aufgrund seiner hohen Kaltwasserlöslichkeit und guten Benetzbarkeit kann die Granulat-Marke bei guter Stoffzirkulation dem Papierstoff ungelöst zugegeben werden (Nachträge 4474 und 0144-6).

® *Cartasolrot 2 GF*

Die Cartasol-Farbstoffe der SANDOZ AG sind speziell für die Papierindustrie entwickelte, substantive Farbstoffe. Das Sortiment, welches bisher vier Produkte – Cartasolgelb 3 GF und RF, -blau 4 GF und türkis B-GL – umfaßte, ist nun um eine Rotmarke erweitert worden: Cartasolrot 2 GF. Wie die übrigen Cartasol-Marken, ist auch letztere sowohl in flüssiger als auch in nichtstäubender Granulatform lieferbar.

Cartasolrot 2 GF zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus: reine Nuance, außerordentlich hohe Kaltwasserlöslichkeit und gute Benetzbarkeit der Granulat-Marke, sehr hohe Affinität zu gebleichten wie auch zu ungebleichten Zellstoffen. Es ergibt farblose Abwässer, zeigt äußerst geringe Neigung zu Zweiseitigkeit und besitzt sehr gute Naßechtheiten.

Dank seiner hohen Substantivität eignet sich Cartasolrot 2 GF vorzüglich zum Färben holzfreier, ungeleimter, kaum gemahlener Tissue-Papiere. Zusammen mit Cartasolgelb 3 GF und -blau 4 GF kann es für Dreierkombinationen eingesetzt werden. Das neue Produkt eignet sich für die Masse- und Tauchfärbung sowie zum Einfärben von Streichmassen. Für die kontinuierliche Färbeweise steht die flüssige Form zur Verfügung, die – durch Volumenmessung – eine saubere und rationelle Farbstoffzugabe gewährleistet (Musterkarten-Nachtrag 4464).

Varian Aerograph introduces first of a line of liquid chromatographs

Varian Aerograph introduces a completely self-contained high-pressure, ion exchange liquid chromatograph—the model LCS-1000.

The LCS-1000 performs quantitative separation of water-soluble ionizable compounds with a high degree of speed, resolution and sensitivity.

The new liquid chromatograph features a differential refractometer, a UV photometer, a micro-adsorption detector, and realtime readout.

The instrument offers low dead volume, high sensitivity, and is adaptable to a variety of separation modes. Special user advantages include:

- Low cost introduction to liquid chromatography.
- Adaptability to alternate high pressure column pumps.
- Adaptability to alternate sample injection systems and a wide range of column dimensions.

Effectiveness of the instrument has been demonstrated in the separation of RNA and DNA hydrolysates, e.g., bases, nucleosides, nucleotides and dinucleotides.

High speed

Separation of nucleotides, which typically requires a day or more with other techniques, can be performed in an hour or less with the LCS-1000. Only nanomole sample quantities are required and molecules as similar as 2′, 3′ RNA nucleotides can be separated clearly.

Other features

The gradient elution capability of the LCS-1000 enables many separations to be made faster and with a higher degree of resolution than would otherwise be possible.

All components of the LCS-1000 are housed in one integrated benchtop console. Components include high-pressure pumps, a column containing glass beads coated with either anion or cation exchange resins, and a sensitive UV photometer. The photometer output is coupled to a standard strip-chart recorder to provide a graphical quantitative record of each separation. All tubing is stainless steel or Teflon®.

Why liquid chromatography?

The recent upsurge of interest in the use of liquid chromatography as an analytical technique is two-fold. First, it has become evident that resolution and speed in liquid chromatography can be dramatically increased by optimizing the parameters of column length and bore, size and shape of the column packing, solvent flow rates, and sample loading. Second, user interest is shifting from compounds that can be routinely analyzed by present analytical techniques to compounds that are more difficult to handle and characterize. These compounds might be of very high molecular weight, those which are thermally labile. The separation of complex mixtures containing these types of materials represents an ever growing percentage of separation problems faced by analytical chemists, biochemists, and biologists. Many of the answers they seek can be provided by recently developed liquid chromatography techniques.

For information, write: Varian AG, Verkaufsbüro Basel, Viaduktstrasse 65, 4011 Basel, Telefon 061 38 28 75.

CHIMIA Vol. 24 Fasc. 6-1970 Pag. 209–236

Dialkylamido-Verbindungen des Titans*

Von Hans Bürger und Hans-Joachim Neese
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität, 33 Braunschweig (Deutschland)

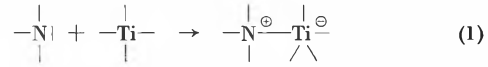
Summary

The chemistry of dialkylamido titanium compounds is reviewed. The following deals with

1) preparation of dialkylamido titanium compounds,
2) their physical and spectroscopic properties and their structure,
3) their reactions with protic compounds,
4) their reactions with 1,2 dipoles and CC insertion reactions,
5) their use as ligands in complexes and
6) C, N, P and As derivatives of the $(R_2N)_3Ti$ moiety.

Einführung

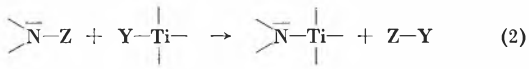
Titan-Stickstoff-Verbindungen beschränkten sich, von wenigen Ausnahmen abgesehen, bis vor einem Jahrzehnt auf solche Verbindungen, in denen eine TiN-Bindung auf Grund der Lewis-Säure-Eigenschaften des Ti und der Lewis-Base-Eigenschaften einer Stickstoff-Verbindung nach (1) geknüpft wurde.



(1)

In solchen Additions-Reaktionen weitet das Ti als typisches Nebengruppenelement seine Valenzschale durch Benutzung seiner *d*-Niveaus auf; es erhöht dabei seine Koordinationszahl.

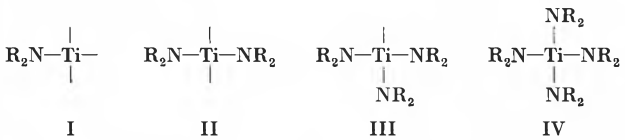
Erst seit ~1960 ist es möglich, auch substituierend eine TiN-Bindung aufzubauen:



(2)

Das Ti behält in (2) seine Koordinations- und Oxydationszahl, in der Regel 4, bei; das N-Atom wird nicht quaterniert.

Die folgende Übersicht beschränkt sich ausschließlich auf die nach (2) zugänglichen Verbindungen vom Typ I bis IV, ihre Darstellung, ihre Eigenschaften und ihre Reaktionen.



I II III IV

Außer R = Alkyl* spielen andere Substituenten nur eine untergeordnete Rolle, obgleich auch Beispiele mit R = Aryl, Trimethylsilyl und Trialkoxysilyl bekanntgeworden sind.

Die ältesten gesicherten, den Typen I bis IV zugehörigen Verbindungen sind die von Bradley und Thomas[2] 1959 erstmals beschriebenen Tetrakis-(dialkylamido)-titan-Verbindungen $(R_2N)_4Ti$; eine Übersichtsarbeit von 1961[3] erwähnt lediglich $Ti[N(C_6H_5)_2]_4$[4] als Vertreter jener Substanzklasse, die im folgenden besprochen werden soll.

Neuere Entwicklungen in der TiN-Chemie

Das Interesse an TiN-Bindungen wurde in den letzten Jahren durch die Entdeckung von Vol'pin und Shure[5] stimuliert, daß $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2/C_2H_5MgBr$-Gemische molekularen Stickstoff zu fixieren vermögen; dieser kann dann sowohl zu NH_3 als auch zu N_2H_4 reduziert werden[6,7].

Das auf Grund der Reaktionsfähigkeit ihrer TiN-Bindung schnell wachsende Interesse an den Titandialkylamiden beschleunigte die Erforschung dieser Substanzklasse, und erst in den letzten Jahren gewann die Dialkylamido-Gruppe als «Schutzgruppe» für das Titan in neuen Titan-Element-Verbindungen an Bedeutung.

Abgesehen von der als Schutzgruppe bisher unübertroffenen π-Cyclopentadienyl-Gruppe[8,9] kennt man im Gegensatz zu den Elementen der 4. Hauptgruppe (Si, Ge, Sn) bei Ti keine monofunktionelle Gruppe, die in der Lage ist, eine oder mehrere Valenzen des Ti zu blockieren, ohne in die Reaktionen der noch freien Valenzen einzugreifen oder zusätzlich koordinativ wirksam zu wer-

* 10. Mitteilung über Titan-Stickstoff-Verbindungen; 9. Mitteilung s. Ref. [1]. Erweiterte Fassung eines am 28. November 1969 vor der Berner Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrages.

[1] H. Bürger und H. J. Neese, *Inorg. Nuclear Chem. Letters 6* (1970) 299.

* Im folgenden bedeuten: Me = Methyl, Et = Äthyl, *n*,*i*-Pr = *n*,*iso*-Propyl, Bu = Butyl.

[2] D. C. Bradley und I. M. Thomas, *Proc. Chem. Soc.* [London] *1959*, 225–6.

[3] I. Shiihara, W. T. Schwartz und H. W. Post, *Chem. Rev. 61* (1961) 1–30.

[4] O. C. Dermer und W. C. Fernelius, *Z. anorg. allg. Chem. 221* (1934) 83.

[5] M. E. Vol'pin und V. B. Shure, *Nature* [London] *209* (1966) 1236.

[6] G. Henrici-Olivé und S. Olivé, *Angew. Chem. 81* (1969) 679.

[7] E. E. Van Tamelen, R. B. Fechter und S. W. Schneller, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 7196.

[8] R. J. H. Clark, *The Chemistry of Titanium and Vanadium*, Elsevier, Amsterdam 1968.

[9] R. Feld und P. L. Cowe, *The Organic Chemistry of Titanium*, Butterworth, London 1965.

den. Alkylgruppen scheiden wegen der Instabilität der TiC-Bindung als Schutzgruppen aus, und die noch am ehesten geeigneten Alkoxy-Gruppen führen zu intermolekularen Assoziaten mit erhöhter Koordinationszahl am Ti: $Ti(OCH_3)_4$ und $Ti(OC_2H_5)_4$ bilden Tetramere, aufgebaut aus vier kantenverknüpften TiO_6-Oktaedern[8]. Der sich darin widerspiegelnde Übergangsmetall-Charakter des Ti tritt bei den Dialkylamiden zurück: Verbindungen vom Typ IV sind ausschließlich, vom Typ III in den meisten Fällen monomer, die N-Atome tragen geringen oder keinen Lewis-Base-Charakter. Inwieweit hierfür sterische und (oder) elektronische Effekte verantwortlich sind, läßt sich heute noch nicht sagen.

Auf Grund der spezifischen Eigenschaften der Dialkylamidotitan-Gruppierung ist der folgende Beitrag somit auf jene Eigenschaften des Ti hin orientiert, in denen es den Hauptgruppenelementen gleicht. Formal ist die Elektronenkonfiguration des Ti(IV) mit (Ar) $3d^0\,4s^0\,4p^0$ mit jener des Ge(IV) – $3d^{10}\,4s^0\,4p^0\,4d^0$ – eng verwandt; da jedoch $3d$-, $4s$- und $4p$-Orbitale nahezu energiegleich sind, ist eine Beteiligung der $3d$-Niveaus an der Hybridisierung stärker begünstigt als jene der $4d$-Orbitale beim Ge. So ist zu erwarten, daß in der Chemie des vierbindigen Ti(IV) diese d-Orbitale stets zur Geltung kommen werden.

Im einzelnen gliedert sich der folgende Beitrag in die Abschnitte:

1. Darstellung von Titandialkylamiden,
2. ihre Eigenschaften, Spektren und Strukturen,
3. Reaktionen mit Spaltung der TiN-Bindung und
4. Synthesen mit $(R_2N)_3Ti$-Gruppen.

Darstellung von Dialkylamidotitan-Verbindungen

Allgemeines. Von den vielen, allgemein gebräuchlichen Verfahren zur Darstellung von Dialkylamido-Verbindungen scheiden all jene aus, die eine R_2N-Gruppe von einem sekundären Amin ausgehend einbauen.

$$R_2\bar{N}{-}H + X{-}TiY_3 \;\dashrightarrow\; R_2\bar{N}{-}TiY_3 + HX \qquad (3)$$

Wegen der Lewis-Basizität des Amin-N-Atoms kommt es vor oder neben der Substitution zu einer Addition unter Erhöhung der KZ am Ti.

$$Me_2NH + TiCl_4 \rightarrow (Me_2NH)_3TiCl_4\ ^{10}$$
$$Cl_3TiNMe_2 \cdot 2\,HNMe_2 + Me_2NH_2Cl\ ^{11}$$
$$[Me_2NH_2][TiCl_3(NMe_2)_2 \cdot Me_2NH] + Me_2NH_2Cl\ ^{12} \qquad (4)$$

Die entstehenden Produkte sind Gemische mehrerer Substanzen, die sich nicht trennen lassen. Daneben enthalten sie je nach Reaktionsdauer wechselnde Mengen Ti(III).

[10] M. Antler und A. W. Laubengayer, *J. Amer. Chem. Soc. 77* (1955) 5250.
[11] R. T. Cowdell und G. W. A. Fowles, *J. Amer. Chem. Soc. 82* (1960) 2522.
[12] R. T. Cowdell, G. W. A. Fowles und R. A. Walton, *J. Less-Common Met. 5* (1963) 386.

TiF_4 dismutiert in Gegenwart sekundärer Amine nach (5):

$$4\,R_2NH + 3\,TiF_4 \rightarrow (R_2NH_2)_2TiF_6 + 2\,R_2NTiF_3\ ^{13,14} \qquad (5)$$

Wohl eignen sich dagegen Amino-Derivate mit einem N-Atom geschwächter Lewis-Basizität; es ist dabei von Wichtigkeit, daß die nach (2) gebildeten Komponenten entweder leicht flüchtig oder schwer löslich sind und dadurch aus einem eventuellen Gleichgewicht entfernt werden können.

Zur Synthese von Dialkylamidotitan-Verbindungen haben sich Lithium-dialkylamide[2,15,16], Bor-dialkylamide[17] und Organosilyl-dialkylamide[18,19] besonders bewährt. Aus den so erhaltenen Verbindungen können dann über Ligandentausch-Reaktionen (6)

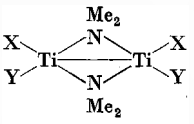
$$n(R_2N)_4Ti + (4\text{-}n)TiZ_4 \rightleftarrows 4(R_2N)_nTiZ_{4-n} \qquad (6)$$

oder durch Umaminierung (7) andere Titandialkylamide gewonnen werden.

$$(R_2N)_4Ti + nR'_2NH \rightarrow (R_2N)_{4-n}(R'_2N)_nTi + nR_2NH \qquad (7)$$

Dialkylamido-Verbindungen von Ti(II) und Ti(III)

Dialkylamido-Verbindungen des zwei- und dreiwertigen Ti sind in einer kürzlich erschienenen Notiz erwähnt[15]. Sie lassen sich aus $LiNMe_2$ bzw. $LiNEt_2$ und $TiCl_3$ bzw. $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl$ darstellen. Sie sind dimer, paramagnetisch und besitzen offensichtlich μ-dialkylamidoverbrückte Strukturen V.



($X = Y = NMe_2$; $X = \pi\text{-}C_5H_5$, $Y = NMe_2$; $X = Y = \pi\text{-}C_5H_5$)

V

Beim Versuch, sie zu destillieren, disproportionieren sie nach (8):

$$2\,XTi(NMe_2)_2 \rightarrow Ti(NMe_2)_4 + TiX_2 \qquad (8)$$
$$X = NMe_2,\ NEt_2,\ N(i\text{-}Pr)_2$$

Hierdurch sind Ti(II)-dialkylamide zugänglich. Wie auch $Ti(NR_2)_4$, reagieren sie mit protonenaktiven Substanzen nach

$$Ti(NR_2)_3 + HA \rightarrow HNR_2 + ATi(NR_2)_2 \qquad (9)$$
$$A = \pi\text{-}C_5H_5,\ NEt_2,\ N(i\text{-}Pr)_2,\ N(SiMe_3)_2$$

[13] J. A. Chandler und R. S. Drago, *Inorg. Chem.* [Washington] *1* (1962) 356.
[14] J. A. Chandler, J. E. Wuller und R. S. Drago, *Inorg. Chem.* [Washington] *1* (1962) 65.
[15] E. C. Alyea, D. C. Bradley, M. F. Lappert und A. R. Sanger, *Chem. Comm. 1969*, 1064.
[16] D. C. Bradley und I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.* [London] *1960*, 3857.
[17] E. S. Kyker und E. P. Schram, *J. Amer. Chem. Soc. 90* (1968) 3672.
[18] H. Bürger und H. J. Neese, *Z. anorg. allg. Chem. 365* (1969) 243.
[19] H. Bürger und H. J. Neese, *Z. anorg. allg. Chem. 370* (1969) 275.

Darstellung von Titan(IV)-dialkylamiden

Die direkte Umsetzung eines Titantetrahalogenids mit einem sekundären Amin führt zwar u.a. durch Ammonolyse zu Dialkylamidotitan-halogeniden, diese liegen jedoch im Gemisch mit Ammoniumsalzen vor, halten überschüssiges Amin über koordinative Bindungen hartnäckig fest und lassen sich aus diesen Gemischen praktisch nicht isolieren.

Titantetrahalogenide und Dialkylamidobor- bzw. -silicium-Verbindungen

Die Reaktionen von $TiCl_4$ bzw. $TiBr_4$ mit Dialkylamidobor-Verbindungen[17] und Dialkylamidosilanen[18,19] eignen sich vorzüglich zur Darstellung von Dialkylamidotitan-trihalogeniden, begrenzt auch von Bis-(dialkylamido)-titan-dichloriden. Die Reaktionen (10) bis (13) laufen in organischen Lösungsmitteln teilweise schon bei $-78°$ ab; die dabei entstehenden Dimethylamidoborchloride bzw. Trimethylsilylhalogenide lassen sich auf Grund ihrer Flüchtigkeit abtrennen. Die gebildeten Titandialkylamide kristallisieren entweder aus, lassen sich nach Einengen durch Tiefkühlung abscheiden oder durch Vakuumsublimation gewinnen.

$$Me_2NBRR' + TiCl_4 \rightarrow Me_2NTiCl_3 + ClBRR' \quad (10)$$
$$R = Me_2N,\ R' = Me;\ R = R' = R_2N$$

$$(Me_2N)_3B + TiCl_4 \rightarrow (Me_2N)_2TiCl_2 + Me_2NBCl_2 \quad (11)$$

$$Me_3SiNRR' + TiX_4 \rightarrow Me_3SiX + RR'NTiCl_3 \quad (12)$$
$$X = Cl, Br;\ R, R' = Me, Et, i\text{-}Pr, C_6H_5$$

$$2\,Me_3SiNRR' + TiCl_4 \rightarrow 2\,Me_3SiCl + (RR'N)_2TiCl_2 \quad (13)$$
$$R, R' = Me, Et$$

$(Me_2N)_4B_2$ und $TiCl_4$ reagieren nach (14) zu einem Gemisch, das eine Ti(III)-Komponente enthält[20].

$$7{,}6\,TiCl_4 + 2\,(Me_2N)_4B_2 \rightarrow 1{,}9\,(Me_2N)_2BCl \cdot Ti_2Cl_6 + 1{,}2\,[(Me_2N)_2BCl]_2[TiCl_4]_3 + 0{,}2\,Me_2NTiCl_3 + 0{,}1\,Me_2NBCl_2 \quad (14)$$

Bei einem Überschuß an TiX_4 und mäßigen Reaktionstemperaturen herrscht die Monosubstitution nach (10) und (12) vor; bei erhöhter Temperatur und einem Unterschuß an Titantetrachlorid laufen (10) und (11) bzw. (12) und (13) nebeneinander ab. Die entstehenden Reaktionsgemische können prinzipiell durch vorsichtige Vakuumsublimation oder fraktionierte Kristallisation getrennt werden, wegen ihrer Neigung zur Dismutierung (Näheres s. nächstes Kapitel) ist es jedoch vorteilhafter, die Bis-(dialkylamido)-titan-dihalogenide nach [21] darzustellen.

[20] E.S. Kyker und E.P. Schram, *Inorg. Chem.* [Washington] *8* (1969) 2306.

[21] E. Benzing und W. Kornicker, *Chem. Ber. 94* (1961) 2263.

Da das nach (12) und (13) freigesetzte Trimethylhalogensilan nach (15) wieder in Me_3SiNRR' umgewandelt werden kann,

$$Me_3SiX + 2\,HNRR' \rightarrow Me_3SiNRR' + [RR'NH_2]X \quad (15)$$

besitzt es nur eine Überträgerfunktion; die Brutto-Reaktion (16) = (12) + (15) macht deutlich, welche Vorteile eine Synthese nach (12) gegenüber den im folgenden Kapitel beschriebenen Reaktionswegen besitzt.

$$2\,RR'NH + TiX_4 \rightarrow RR'NTiX_3 + [RR'NH_2]X \quad (16)$$

Der nach (17) mit einem Überschuß an Me_3SiNRR' erreichbare Substitutionsgrad n hängt sowohl von R und R' als auch von X ab; die folgende Zusammenstellung gibt n in Abhängigkeit von R, R' und n wieder.

$$n\,Me_3SiNRR' + TiX_4 \rightarrow (RR'N)_nTiX_{4-n} + n\,Me_3SiX \quad (17)$$

Mittlerer Substitutionsgrad n nach (17)[18,19]

R	R'	X	n
Me	Me	Cl	1,8
Et	Et	Cl	1,7
i-Pr	*i*-Pr	Cl	1,2
Me	C_6H_5	Cl	1,0
C_6H_5	C_6H_5	Cl	1,0
Me	Me	Br	1,0
Et	Et	Br	1,0

Zunehmende Raumbeanspruchung von R wirkt sich in einer Behinderung der Weitersubstitution aus. Die Substitutionsreaktion (17) verläuft, gleichgültig, ob es sich um eine gewöhnliche nukleophile Substitution handelt oder ob ein Mehrzentrenmechanismus vorliegt, über eine Zwischenstufe mit einem Ti-Atom erhöhter KZ. Da nun die entstehenden Produkte vom Typ I assoziiert vorliegen und z.B. im Falle des Et_2NTiCl_3 das Ti bereits eine KZ von 6 besitzt[22], ist ihre Weitersubstitution behindert[18,19]. Die nach (10) bis (13) dargestellten Titandialkylamide sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Titandialkylamide über Alkalimetall-dialkylamide

Alkalimetall-dialkylamide, bevorzugt die aus Li-Alkyl und Dialkylamin leicht zu bereitenden Li-dialkylamide, sind besonders wirksame Aminierungsreagenzien. Sie sind in erster Linie zur Darstellung der wichtigen Verbindungen vom Typ IV aus $TiCl_4$ nach (18) geeignet; über die Synthese eines unvollständig substituierten Produktes durch eine Reaktionsführung in *n*-Hexan nach (19) wird nur in einem Fall berichtet[21].

$$TiCl_4 + 4\,LiNR_2 \rightarrow Ti(NR_2)_4 + 4\,LiCl \quad (18)$$

$$3\,Me_2NLi + TiCl_4 \xrightarrow{n\text{-Hexan}} (Me_2N)_3TiCl + 3\,LiCl \quad (19)$$

[22] D. Mootz und J. Fayos, unveröffentlicht.

Tabelle 1. Darstellung von Dialkylamidotitan-Verbindungen

Verbindung	Darstellung nach Gleichung	Lit.
Me_2NTiCl_3	(6), (10), (12)	21, 17, 18
Et_2NTiCl_3	(12), (6)	18, 24
$i\text{-}Pr_2NTiCl_3$	(12)	18
$(Me)C_6H_5NTiCl_3$	(13)	18
Me_2NTiBr_3	(12), (6)	19
Et_2NTiBr_3	(12), (6)	19
$Me_2NTi(O\text{-}i\text{-}Pr)_3$	(21)	23
$(Me_2N)_2TiCl_2$	(6), (11)	21, 17
$(Et_2N)_2TiCl_2$	(12), (6)	18, 24
$(Me_2N)_2TiBr_2$	(6)	19
$(Et_2N)_2TiBr_2$	(6)	19
$(Me_2N)_2Ti(O\text{-}i\text{-}Pr)_2$	(6)	21
$(Me_2N)_3TiCl$	(6), (19)	21
$(Et_2N)_3TiCl$	(6)	21
$(Me_2N)_3TiBr$	(6)	19
$(Et_2N)_3TiBr$	(6)	19
$(Me_2N)_3TiJ$	(6)	23
$(Et_2N)_3TiJ$	(6)	23
$(Me_2N)_3TiO\text{-}i\text{-}Pr$	(6)	21
$(Me_2N)_4Ti$	(18)	16
$(Et_2N)_4Ti$	(18)	2
$(n\text{-}Pr_2N)_4Ti$	(18)	16
$(i\text{-}Bu_2N)_4Ti$	(18)	16

Reaktion (18) ist die Standardreaktion zur vollständigen Substitution von Halogen durch NR_2; anstelle von Titantetrahalogeniden können z.B. $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$[25] oder $(i\text{-}PrO)_3TiCl$[23] nach (20) bzw. (21) umgesetzt werden.

$$(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2 + 2\,LiNMe_2 \rightarrow (\pi\text{-}C_5H_5)_2Ti(NMe_2)_2 + 2\,LiCl \quad (20)$$

$$(i\text{-}PrO)_3TiCl + LiNMe_2 \rightarrow (i\text{-}PrO)_3TiNMe_2 + LiCl \quad (21)$$

Das nach (21) gewonnene $(i\text{-}PrO)_3TiNMe_2$ dismutiert teilweise beim Destillieren in $(i\text{-}PrO)_4Ti$ und $Ti(NMe_2)_4$.

Die nach (18) bis (21) dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Titandialkylamide über Ligandentausch-Reaktionen

Ligandentausch-Reaktionen entsprechend (6) spielen bei TiN-, TiO- und Ti-Halogen-Verbindungen eine große Rolle. Sie sind einerseits unerwünscht, da je nach Gleichgewichtslage der Reaktion (6) Verbindungen mit unterschiedlichen Liganden dismutieren und deshalb nicht rein erhältlich sind. Andererseits gelingt es jedoch, gemischt substituierte Titan-Verbindungen über sie darzustellen, wenn ihre Bildung auf Grund ihrer Assoziationsverhältnisse begünstigt ist.

Aus ^1H-KMR-Untersuchungen wurde geschlossen, daß z.B. im System $(Me_2N)_4Ti/(EtO)_4Ti$ bei 25 °C ein Platzwechsel von OR und NR_2 innerhalb von 10^{-3} sec stattfindet[26, 27]; Spezies mit der sperrigeren $(CH_3)_3CO$-Gruppe besitzen dagegen eine mittlere Lebensdauer von 10 bis 15 Stunden bei 80 °C.

Im Falle sperriger Liganden stellt sich in einem TiA_4/TiB_4-System ein statistisches Gemisch aller Zwischenglieder $TiA_{4-n}B_n$ ($n = 0$ bis 4) ein. Sind die Substituenten A und B oder einer von ihnen ausreichend klein und in der Lage, Ti–X–Ti-Brücken auszubilden, so sind diese Assoziate thermodynamisch begünstigt und die Gleichgewichtskonstante K_i

$$K_i = \frac{[TiA_{5-i}B_{i-1}]\,[TiA_{3-i}B_{i+1}]}{[TiA_{4-i}B_i]^2}$$

ist sehr klein ($< 10^{-3}$); sie beträgt bei statistischer Verteilung von A und B 0,375 (K_1, K_3) bzw. 0,441 (K_2)[27].

Präparativ wurden diese Ligandentausch-Reaktionen erstmals von BENZING und KORNICKER[21] zur Darstellung von Dialkylamidotitan-chloriden und Alkoxy-titandialkylamiden genutzt; neuere Ergebnisse zeigen, daß auch $TiBr_4$ und TiJ_4 sich mit $Ti(NR_2)_4$ zu den gemischten Dialkylamidotitan-bromiden und -jodiden äquilibrieren lassen[19, 23]. Die nach (6) dargestellten Dialkylamidotitan-Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Physikalische Eigenschaften

Dialkylamidotitan-halogenide sind neben den $Ti(NR_2)_4$-Molekülen IV die am intensivsten untersuchten Verbindungen mit $TiNR_2$-Gruppen. Tabelle 2 gibt ihre physikalischen Eigenschaften, soweit bekannt, wieder; Verbindungen mit $TiNR_2$-Gruppen, die auf anderen als den bisher aufgeführten Synthesewegen dargestellt wurden, sind an späterer Stelle (Tabellen 5 bis 7) aufgeführt.

Während es sich bei den Verbindungen von Typ IV ebenso wie bei den Tetrahalogeniden (außer TiF_4) um zumindest in Lösung nicht assoziierte Molekeln handelt, sind die gemischten Verbindungen teilweise schwer flüchtig, hochschmelzend, in unpolaren Lösungsmitteln wenig oder nicht löslich und gleichzeitig im Festzustand grün gefärbt. Diese Eigenschaften sowie teilweise auch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen deuten auf eine mehr oder weniger starke Assoziation hin, die über Halogenbrücken erfolgt und im Falle des Cl_3TiNEt_2 das Ti-Atom eine KZ von 6 erreichen läßt[22]. Die Farbe der Verbindungen geht wie bei den Tetrahalogeniden[28] auf *charge-transfer*-Banden zurück (Ligand → Zentralatom; $n \rightarrow d$ bzw. $n \rightarrow \pi^*$). Die Erhöhung der KZ des Ti ändert die Lage der einzelnen Ti-*d*-Niveaus bzw. der π^*-Orbitale der Titan-Ligand-Bindung und damit auch die Elektronenanregungsspektren.

[23] H. BÜRGER und H. J. NEESE, unveröffentlicht.
[24] Fr. Pat. 1386-994 vom 22. Januar 1965 (Toyo Rayon Co. Ltd); Chem. Abstr. *62* (1965) P13063c.
[25] G. CHANDRA und M. F. LAPPERT, *Inorg. Nuclear Chem. Letters 1* (1965) 83.
[26] H. WEINGARTEN und J. R. VAN WAZER, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 2700.
[27] H. WEINGARTEN und J. R. VAN WAZER, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 724.
[28] C. DIJKGRAAF, *Spectrochim. Acta* [London] *21* (1965) 769.

Tabelle 2. Physikalische Eigenschaften einiger Dialkylamidotitan-Verbindungen

Verbindung	Fp.	Kp. (Subl.)/Torr	Farbe	Löslichkeit	Lit.
Me_2NTiCl_3		Subl. 70°/10^{-4}	grün	unlöslich	21,17,18
Et_2NTiCl_3	76–78°	Subl. 60°/10^{-4}	grün	löslich in Bzl, unlöslich in PÄ	18,24
$i\text{-}Pr_2NTiCl_3$		Subl. 50°/10^{-4}	blutrot	löslich in Bzl	18
Me_2NTiBr_3	109–110°	Subl. 60°/10^{-4}	grün	löslich in Bzl	19
Et_2NTiBr_3	1°	98–99°/10^{-3}	fest grün flüssig rotbraun	löslich in PÄ	19
$(Me_2N)_2TiCl_2$		Subl. 60°/10^{-3}	rotbraun	löslich in Bzl	21
$(Et_2N)_2TiCl_2$	67–69°	96–98°/0,6	braun	löslich in Bzl	18,24
$(Me_2N)_2TiBr_2$	43–44°	113–114°/10^{-3}	blutrot	löslich in PÄ	19
$(Et_2N)_2TiBr_2$		108–109°/10^{-3}	rotbraun	löslich in PÄ	19
$(Me_2N)_3TiCl$	60–62°	82–84°/10^{-3}	gelb	löslich in PÄ	21
$(Me_2N)_3TiBr$	99–100°	Subl. 80°/10^{-4}	gelb	löslich in Bzl	19
$(Et_2N)_3TiBr$	51°	123–125°/10^{-3}	fest gelb flüssig rot	löslich in PÄ	19
$(Me_2N)_3TiJ$	130°		gelb	unlöslich in PÄ löslich in Bzl	23
$(Et_2N)_3TiJ$	49–50°		orange	löslich in Bzl	23
$(Me_2N)_4Ti$		50°/0,05	gelb	löslich in PÄ	16
$(Et_2N)_4Ti$		110°/0,1	orange	löslich in PÄ	2
$(n\text{-}Pr_2N)_4Ti$		150°/0,1	rot	löslich in PÄ	16

Elektronen-, Schwingungs- und ^{1}H-KMR-Spektren

Die Elektronenspektren der Titandialkylamide sind bemerkenswerterweise bisher noch nicht untersucht worden; es wird lediglich über die Absorptionsspektren einiger Tris-(dialkylamido)-titan-alkyle berichtet[29]. Diese besitzen eine langwellige Absorption bei ~25000 cm^{-1} ($\varepsilon \sim 200\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), die einem $n \rightarrow \sigma^*$-Übergang zugeordnet wird, sowie eine oder zwei breitere Absorptionsmaxima bei ~32500 und 40500 cm^{-1} (ε 1 bis $2 \cdot 10^4$ $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), bei denen es sich um $n \rightarrow \pi^*$ ($n \rightarrow d$)-CT-Banden handelt. Eine sorgfältige Untersuchung der Elektronenspektren von Dialkylamidotitan-Verbindungen dürfte eine lohnende Aufgabe sein.

Wesentlich mehr ist dagegen über die IR- und Raman-Spektren der Dialkylamidotitan-Verbindungen bekannt. Die Zuordnung der TiN-Valenzschwingungen bei ~600 cm^{-1} ist zumindest für die Dimethylamido-Verbindungen gesichert; bei längerkettigen Alkylgruppen, bei denen ν TiN bis auf 700 cm^{-1} ansteigt[30,31], ist bei der Zuordnung Vorsicht geboten, da Valenz- und Deformationsschwingungen der NR_2-Gruppen zu einer Verschiebung von ν TiN führen können und überdies häufig nicht entschieden werden kann, welche der mit steigender Kettenlänge von R immer zahlreicher werdenden IR-Banden in welchem Ausmaß zu ν TiN gehört.

Nach Aussage der Spektren sind $Ti(NR_2)_4$-Verbindungen um das Ti tetraedrisch aufgebaut. $XTi(NR_2)_3$ befolgt die Auswahlregeln für C_{3v}-, $X_2Ti(NR_2)_2$ für C_{2v}- und (monomeres) X_3TiNR_2 wiederum für C_{3v}-Symmetrie; die erwarteten TiN-Schwingungen und ihre gemessenen Frequenzen werden von Tabelle 3 wiedergegeben. Eine Berechnung der TiN-Valenzkraftkonstanten für ein dreizehnatomiges $Ti(NC_2)_4$ nach dem Kopplungsstufenverfahren ergab den Wert 3,11 mdyn/Å[34]; aus kalorimetrischen Daten wurde $\bar{D}$ (TiN) zu ~73 kcal/Mol bestimmt[35].

Während alle inneren Schwingungen der $Ti(NR_2)_n$-Einheit lagekonstant sind und zumindest bei R = Me eine angesichts der Atomzahl der Verbindungen leichte Interpretation der Schwingungsspektren ermöglichen, ist die Zahl der Ti-Halogen-Valenzschwingungen in den Dialkylamidotitan-halogeniden häufig größer als erwartet; gleichzeitig treten diese bei ungewöhnlich kleinen Wellenzahlen auf. Dies ist eine Folge der Assoziation dieser Moleküle über Ti-Halogen-Ti-Brücken. Die aus den Schwingungsspektren vorausgesagte Art der Verbrükkung wurde beim $(C_2H_5)_2NTiCl_3$ später röntgenographisch bestätigt[22].

^{1}H-KMR-Spektren. Die ^{1}H-KMR-Spektren der Dialkylamidotitan-Verbindungen sind sehr einfach, da die ungestörten Resonanzen der N-Alkylgruppen auftreten, die z.B. für Alkyl = CH_3 (Singulett), C_2H_5 (Quartett und Triplett) sowie $CH(CH_3)_2$ (Dublett und Septett) von erster Ordnung sind. Die chemischen Verschiebungen sind, wie Tabelle 4 zeigt, von den übrigen Substituenten des Ti nur wenig abhängig.

Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang die Untersuchungen der Ligandentausch-Reaktionen mit Hilfe der Lage und Linienbreite der ^{1}H-Kernresonanz von Van Wazer und Weingarten[26,27]. Auch Ti-Alkyl-Gruppen in Dialkylamidotitanalkylen geben einfache ^{1}H-KMR-Spektren[33]; aus der relativen Ver-

[29] H. Bürger und H. J. Neese, *J. Organomet. Chem.* [Amsterdam] *21* (1970) 381.
[30] D. C. Bradley und M. H. Gitlitz, *Nature* [London] *218* (1968) 353.
[31] D. C. Bradley und M. H. Gitlitz, *J. Chem. Soc.* [London], Sect. A, *1969*, 980.
[32] H. Bürger, H. Stammreich und Th. Teixeira Sans, *Mh. Chem. 97* (1966) 1276.
[33] H. Bürger und H. J. Neese, *J. Organomet. Chem.* [Amsterdam] *20* (1969) 129.
[34] H. Bürger und W. Sawodny, *Spectrochim. Acta 23A* (1967) 2841.
[35] D. C. Bradley und M. J. Hillyer, *Trans. Faraday Soc. 62* (1966) 1.

Tabelle 3. TiN-Valenzschwingungen in Dimethyl- und Diäthylamidotitan-Verbindungen

Typ IV, $Ti(NR_2)_4$; T_d; ν_s TiN_4 (A_1) Ra *p*, IR *ia*; ν_{as} TiN_4 (F_2) Ra *p*, IR *a*				Lit.
R =				
Me		532	592	32,31,30
Et			610	30,31
Typ III, $XTi(NR_2)_3$; C_{3v}; ν_s TiN_3 (A_1) Ra *p*, IR *a*; ν_{as} TiN_3 (E) Ra *dp*, IR *a*				
R =	X =			
Me	Br	580	609	19
	J	567	604	23
	CH_3	592	611	33
	C_2H_5	588	596	33
Et	Br	600	614	19
	J	605	617	23
	CH_3	605	620	33
	C_2H_5	?	630	33
Typ II, $X_2Ti(NR_2)_2$; C_{2v}; ν_s TiN_2 (A_1) Ra *p*, IR *a*; ν_{as} TiN_2 (B_1) Ra *dp*, IR *a*				
R =	X =			
Me	Br	591	612	19
Et	Br	613	622	19
Typ I, X_3TiNR_2; C_{3v}; ν TiN (A_1) Ra *p*, IR *a*				
R =	X =			
Me	Cl	583		18
	Br	587		19
Et	Cl	604		18
	Br	614		19

Tabelle 4. ^{1}H-KMR-Spektren einiger Dialkylamidotitan-Verbindungen $(R_2N)_nTiZ_{4-n}$

Verbindung	Lösungsmittel, Konz.	τ R [ppm]	τ Z [ppm]	Lit.
$[(CH_3)_2N]_4Ti$	Cyclohexan, 15–40%	6,96..6,99	–	31,32
$[(CH_3CH_2)_2N]_4Ti$	Cyclohexan, 20%	$-CH_2-$ 6,48..		31
	Benzol, 10%	$-CH_2-$ 6,25 $-CH_3$ 8,71	–	19
$[(CH_3)_2N]_3TiBr$	Benzol, 20%	6,88	–	19
$[(CH_3CH_2)_2N]_3TiBr$	Benzol, 20%	$-CH_2-$ 6,24 $-CH_3$ 8,96		19
$[(CH_3)_2N]_3TiCH_3$	Cyclohexan, 25%	6,69	$TiCH_3$ 9,53	33
$[(CH_3CH_2)_2N]_3TiC(CH_3)_3$	Cyclohexan, 20%	$-CH_2-$ 6,29 $-CH_3$ 8,76	$TiC(CH_3)_3$ 8,61	33
$[(CH_3)_2N]_3TiSCH_2CH_3$	Benzol	6,88	SCH_2 6,83; CCH_3 8,60	36
$[(CH_3)_2N]_2TiBr_2$	Benzol, 20%	6,86	–	19
$[(CH_3)_2N]_2Ti(SCH_2CH_3)_2$	Cyclohexan	6,59	SCH_2 6,75; CCH_3 8,60	36
$[(CH_3CH_2)_2N]_2TiBr_2$	Benzol, 20%	$-CH_2-$ 6,24 $-CH_3$ 8,97	–	19
$(CH_3)_2NTiBr_3$	Benzol, 20%	6,87	–	19
$(CH_3CH_2)_2NTiCl_3$	C_6D_6, 10%	$-CH_2-$ 6,20 $-CH_3$ 9,10	–	18
$(CH_3CH_2)_2NTiBr_3$	Benzol, 20%	$-CH_2-$ 6,24 $-CH_3$ 9,01	–	19
$[(CH_3)_2CH]_2NTiCl_3$	C_6D_6, 10%	$-CH<$ 6,18 $-CH_3$ 8,88	–	18

schiebung von Triplett und Quartett der TiC_2H_5-Gruppe wurde die effektive Gruppenelektronegativität der Tris-(dialkylamido)-titan-Gruppe zu 1,25 berechnet[33].

Strukturen der Dialkylamidotitan-Verbindungen

Während zur Struktur der offensichtlich monomeren Verbindungen vom Typ IV, den nicht assoziierten Molekülen vom Typ III [z.B. $(Me_2N)_3Ti$-Alkyl, $(R_2N)_3TiN(SiMe_3)_2$] wenig zu sagen ist, bieten assoziierte Halogenide[18,19], Mercaptide[36] und Dimethylamino-acetaldiimino-Verbindungen[37], ähnlich wie die Titansäureester, interessante Strukturprobleme. Spektroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, daß die NR_2-Gruppen nicht für die Verbrückung verantwortlich sind; lediglich einige Ti(III)-Verbindungen vom Typ V scheinen in dieser Hinsicht eine Ausnahme zu bilden[15].

[36] D.C. Bradley und P.A. Hammersley, *J. Chem. Soc.* [London], Sect. A, *1967*, 1894.

[37] D.C. Bradley und M.C. Ganorkar, *Chem. & Ind. 1968*, 1521.

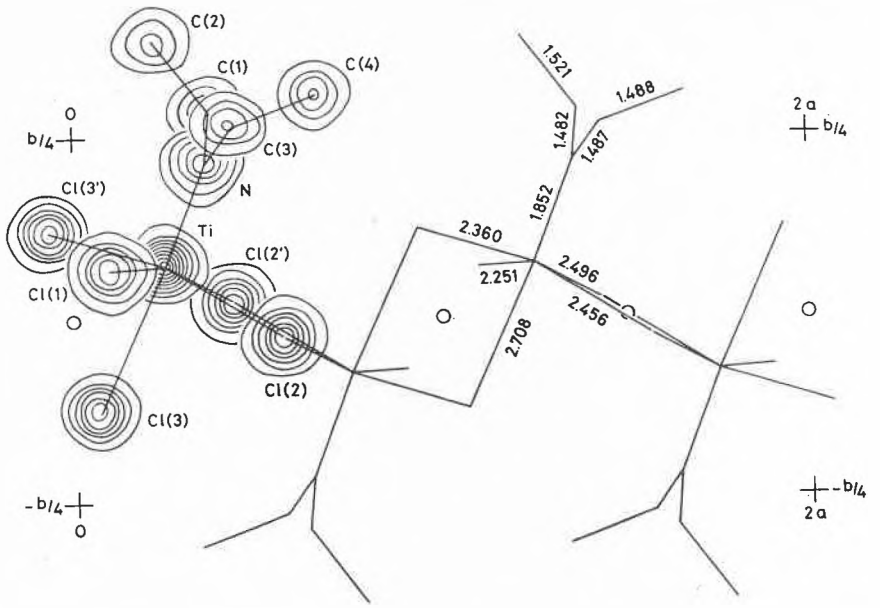


Abb. 1. Strukturausschnitt von $(C_2H_5)_2NTiCl_3$ (nach [22])

Für Et_2NTiCl_3 wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse[22] nachgewiesen, daß die Halogenatome Brükkenfunktionen wahrnehmen; die KZ des Ti beträgt 6, und die $Et_2NTiCl(Cl_{4/2})$-Oktaeder sind wie im $ZrCl_4$[38a] über Kanten zu Ketten verknüpft. Abb. 1 gibt einen Strukturausschnitt wieder. Die TiN-Bindung ist mit 1,852 Å deutlich kürzer als die Summe der kovalenten Radien, auch bei Berücksichtigung der Schomaker-Stevenson-Korrektur. Die Bindung des Ti an das freie Cl ist mit 2,251 Å kürzer als die TiCl-Brückenbindungen. Es bleibt zu wünschen, daß noch weitere Dialkylamidotitan-Verbindungen röntgenographisch untersucht werden.

Reaktionen

Titandialkylamide und H-acide Verbindungen

Ein wichtiges Merkmal der TiN-Bindung ist ihre Spaltbarkeit durch ausreichend acide Verbindungen. Geeignet sind Amine, Mercaptane, Alkohole und acide Kohlenwasserstoffe, sofern sie einen pK_A-Wert < 20 besitzen. Nach (22) spalten sie die TiN-Bindung unter Knüpfung neuer TiN-, TiS-, TiO- und TiC-Bindungen.

$$Ti(NR_2)_4 + nHR' \rightarrow TiR'_n(NR_2)_{4-n} + nHNR_2 \qquad (22)$$

Mit sekundären Aminen können bei geeigneten Ausgangsverbindungen bis zu 4 NR_2-Gruppen ausgetauscht werden; Piperidin vermag sowohl $Ti(NMe_2)_4$[16] als auch $Ti(NEt_2)_4$[15] vollständig umzuaminieren. Verwendet man sterisch gehinderte Piperidine[16], so können nur 3 bzw. beim 2,6-Dimethylpiperidin gar nur 1 NR_2-Gruppe substituiert werden.

Pyrrol bildet, unabhängig von der Länge von R in $Ti(NR_2)_4$-Verbindungen, nur Bis(pyrrolyl)-Produkte; die so dargestellten Verbindungen scheinen π-gebundene Pyrrolyl-Gruppen zu enthalten[38]. Verlängertes Einwirken von Pyrrol führt zu einer Ersetzung aller NR_2-Gruppen unter Bildung eines schwarzen Titanpolypyrrols.

Sekundäre aliphatische Amine spalten maximal 3 NR_2-Gruppen ab[15], so daß nur gemischte Dialkylamido-Derivate gebildet werden.

Die Aminolyse mit primären Aminen[39] verläuft auf Grund deren bifunktionellen Charakters anders und führt zu tief gefärbten, unlöslichen und nicht flüchtigen Bis-(organylamino)-titan-Verbindungen $Ti(NR)_2$, die (außer $R = C_6H_5$) gegenüber H_2O und Alkoholen sehr reaktionsfreudig sind. Mit *n*-Butylamin konnten einige lösliche Polymere der allgemeinen Formel $Ti_x(N\text{-}n\text{-}Bu)_{2x-2}(NEt_2)_4$ isoliert werden; mit *t*-Butylamin ließen sich die Dimeren $Ti_2(N\text{-}t\text{-}Bu)_2(NMe_2)_4$ und $Ti_2(N\text{-}t\text{-}Bu)_2(HN\text{-}t\text{-}Bu)_2(NMe_2)_2$ gewinnen.

Komplex verlaufen die Reaktionen von Mercaptanen mit $Ti(NMe_2)_4$[36]. Mit Mercaptan in Überschuß entstehen unlösliche und nicht flüchtige Tetramercapto-Verbindungen, die fest gebundenes Mercaptan und Amin enthalten. Sie besitzen die allgemeine Formel $Ti(SR')_4(R'SH)_x(R_2NH)_y$. Bradley und Hammersley[36] nehmen an, daß diese Verbindungen polymer sind, Mercapto-Brücken ausbilden und ein Ti-Atom der KZ 8 besitzen. Reaktionen mit stöchiometrischem Verhältnis der Reaktanten führen zu löslichen Verbindungen vom Typ $Ti(NMe_2)_2(SR')_2$ und $Ti(NMe_2)_3SR'$, die nach Aussagen kryoskopischer Molekulargewichtsbestimmungen assoziiert sind.

[38a] B. Krebs, *Angew. Chem. 81* (1969) 120.

[38] D. C. Bradley und K. J. Chivers, *J. Chem. Soc.* [London], Sect. A, *1968*, 1967.

[39] D. C. Bradley und E. G. Torrible, *Canad. J. Chem. 41* (1963) 134.

Tabelle 5. Reaktionen von Titandialkylamiden mit H-aciden Verbindungen

$R_xTi(NR'_2)_{4-x} + nH{-}B \rightarrow R_xTi(NR'_2)_{4-x-n}(B)_n + HNR'_2$
(A) (B) (C)

(A)	(B)	Lösungsmittel	Temp.	(C)	Ausbeute	Lit.
$Ti(NMe_2)_4$	Et_2NH	–		$Me_2NTi(NEt_2)_3$	–	16
	n-Pr_2NH	–		$Me_2NTi(N$-n-$Pr_2)_3$	89%	16
	i-Pr_2NH	–		$(Me_2N)_3TiN$-i-Pr_2	–	16
	i-Bu_2NH	–		$Me_2NTi(N$-i-$Bu_2)_3$	80%	16
$Ti(NEt_2)_4$	$C_5H_{10}NH$	–		$Ti(NC_5H_{10})_4$	89%	16
$Ti(NMe_2)_4$	$C_5H_{10}NH$	–		$Ti(NC_5H_{10})_4$	100%	2
	$HNC_5H_9CH_3$ [a]		mit Überschuß	$Me_2NTi(NC_5H_9CH_3)_3$	–	2
	$HNC_5H_8(CH_3)_2$ [b]	–	H—B unter Rückfluß erhitzt	$(Me_2N)_3TiNC_5H_8(CH_3)_2$	–	2
$Ti(NMe_2)_4$ oder $Ti(NEt_2)_4$	H_2NR R = n-Pr, i-Pr, i-Bu, s-Bu, C_6H_{11}, C_6H_5			$Ti(NR)_2$	–	39
$Ti(NEt_2)_4$	n-$BuNH_2$	–		$Ti_x(N$-n-$Bu)_{2x-2}(NEt_2)_4$ x = 6–14	–	39
$Ti(NMe_2)_4$	t-$BuNH_2$	–		$Ti_2(N$-t-$Bu)_2(NMe_2)_4$ (I)	–	39
(I)	t-$BuNH_2$	–		$Ti_2(N$-t-$Bu)_2(HN$-t-$Bu)_2(NMe_2)_2$	–	39
$Ti(NR_2)_4$ R = Me, Et, n-Pr, n-Bu	HNC_4H_4 (Pyrrol)	Toluol	10°	$(R_2N)_2Ti(NC_4H_4)_2$	25–40%	38
$Ti(NR_2)_4$ R = Me, Et	2,5-Dimethyl-pyrrol	Toluol	20°	$(Me_2N)_2Ti(NC_4H_2Me_2)_2$ $(Et_2N)_3TiNC_4H_2Me_2$	– –	38 38
$Ti(NMe_2)_4$	1 HSEt	Benzol		$(Me_2N)_3TiSEt$	–	36
	1 HS-i-Pr	oder	0–4°	$(Me_2N)_3TiS$-i-Pr	–	36
	2 HSR R = Et, i-Pr	P. Äther		$(Me_2N)_2Ti(SR)_2$	–	36
	Überschuß Mercaptan	–	20°	$Ti(SR)_4(RSH)_x(Me_2NH)_y$ Polymere	–	36
$Ti(NMe_2)_4$	3 C_5H_6	Benzol	0°, dann Rückfluß	$(Me_2N)_3TiC_5H_5$	72%	40
$Ti(NEt_2)_4$	5 C_5H_6	Benzol	Rückfluß	$(Et_2N)_3TiC_5H_5$	82%	40
$Ti(NMe_2)_4$	$HN(SiMe_3)_2$	–	110–120°	$(Me_2N)_3TiN(SiMe_3)_2$	53%	40
	2 Me—(C_5H_5Me)	Benzol	Rückfluß	$(Me_2N)_3Ti(C_5H_4Me)$—Me	70%	40
	$HC{\equiv}CC_6H_5$	P. Äther	40–60°	Polymer		40
$Ti(NMe_2)_4$	2 Malonsäure-dimethylester	Äther	20°	$(Me_2N)_2Ti(dmm)_2$ [c]	–	42
	2 N,N,N′,N′-Tetramethyl-malonsäureamid	Äther	20°	$(MeN)_2Ti(tmm)_2$ [d]	–	42
$Me_2NTi(O$-i-$Pr)_3$	$C_5H_5Mo(CO)_3H$	THF	Rückfluß	$(i$-Pr-$O)_3TiMo(CO)_3C_5H_5$	–	41

[a] 2-Methylpiperidin, [b] 2,6-Dimethylpiperidin, [c] Dimethylmalonat und [d] N,N,N′,-Tetramethyl-malonamid.

Chandra und Lappert berichten in einer neueren Arbeit[40] u.a. über Reaktionen von $Ti(NMe_2)_4$ mit $(Me_3Si)_2NH$ und aciden Kohlenwasserstoffen wie MeC_5H_5 und C_6H_5CCH. Diese Reagenzien spalten jeweils nur eine NMe_2-Gruppe ab; Dicyclopentadienyl-titan-bis-(dialkylamide) sind nur über (20) zugänglich.

Bei der Umsetzung von $Ti(NMe_2)_4$ mit Phenylacetylen kann zwar die Bildung von $HNMe_2$ nachgewiesen werden, jedoch ist das entstehende Monosubstitutionsprodukt mit einer TiC-σ-Bindung nicht stabil und polymerisiert[23,40]. Das entsprechende $(Et_2N)_3TiCCC_6H_5$ ist hingegen bei Raumtemperatur beständig[33].

Die analoge Reaktion (23) eignet sich zur Knüpfung einer Metall—Metall-Bindung.

$$\pi\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3H + Me_2NTi(O\text{-}i\text{-}Pr)_3 \rightarrow Me_2NH + \pi\text{-}C_5H_5Mo(CO)_3Ti(O\text{-}i\text{-}Pr)_3 \quad (23)$$

Ähnlich erhielten auch Weingarten und Miles[42] bei der Reaktion von Malonsäuredimethylester und N,N,N′,N′-Tetramethylmalonsäurediamid mit $Ti(NMe_2)_4$ tiefrote Komplexe.

Die Reaktion von $Ti(NR_2)_4$ mit 1,2-Dipolen

Ein weiteres ausgeprägtes Merkmal der TiN-Bindung ist ihre Reaktionsbereitschaft gegenüber 1,2-dipolaren Verbindungen. Bei diesen Reaktionen, die bei Raumtemperatur exotherm ablaufen, werden je nach Ausgangsprodukt neue TiO- oder TiN-Bindungen geknüpft.

So kann Acetonitril bis zu 2 TiN-Bindungen nach (24) bzw. (25) aufbrechen[37]:

$$Ti(NMe_2)_4 + CH_3CN \xrightarrow[20°]{24\,h} (Me_2N)_3TiN{=}C\begin{matrix}CH_3\\NMe_2\end{matrix} \quad (24)$$

[40] G. Chandra und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc.* [London], Sect. A, *1968*, 1940.

[41] D.J. Cardin und M.F. Lappert, *Chem. Commun. 1966*, 506.

[42] H. Weingarten und M.G. Miles, *J. Org. Chem. 33* (1968) 1506.

$$Ti(NMe_2)_4 + 2\,CH_3CN \rightarrow (Me_2N)_2Ti\left[N{=}C\begin{matrix}CH_3\\NMe_2\end{matrix}\right]_2 \quad (25)$$

Die dunkelbraunen Verbindungen sind luftempfindlich und ergeben bei der Hydrolyse Dimethylamin und Acetonitril. Da sie in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind, konnten noch keine Molekulargewichte bestimmt und KMR-Spektren aufgenommen werden. Ihre IR-Spektren deuten darauf hin, daß der Ligand $-N{=}C(Me)NMe_2$ über den Imino-Stickstoff verbrückend wirkt und so zu Polymeren führt.

Weitere reaktionsfähige 1,2-Dipole sind CO_2, CS_2, C_6H_5NCO und C_6H_5NCS. CS_2 reagiert mit $(R_2N)_4Ti$-Verbindungen (R = Me, Et, *n*-Pr) nach (26) zu N,N-Dialkylthiocarbamaten[43, 44].

$$(R_2N)_4Ti + 4\,CS_2 \rightarrow Ti\left[S{-}C\begin{matrix}S\\NR_2\end{matrix}\right]_4 \quad (26)$$

Alle Verbindungen sind gefärbt und für R = Me in Benzol unlöslich, doch nimmt mit wachsender Kettenlänge der Alkylgruppe die Löslichkeit zu.

Die übrigen der oben genannten Verbindungen reagieren, wie CHANDRA und LAPPERT[25] zeigten, ähnlich (27). Es bilden sich unlösliche, nicht flüchtige, gelb bis rot gefärbte Substanzen.

$$Ti(NMe_2)_4 + 4\,A{=}B{=}C \rightarrow Ti(-A{-}B[{=}C]NMe_2)_4 \quad (27)$$

A=B=C = OCO, $OCNC_6H_5$, $SCNC_6H_5$

CC-Einschiebungsreaktionen

CC-Zweifach- und Dreifachbindungen polymerisieren in Gegenwart von Übergangsmetallamiden, und Carbonsäureester werden von $Ti(NR_2)_4$ aminiert[45, 46]. Unter dem Einfluß stark elektronenziehender Gruppen gelingt jedoch eine Einschiebung der CC-Dreifachbindung des Acetylendicarbonsäuredimethylesters nach (28)[47].

$$Ti(NMe_2)_4 + MeOCOC{\equiv}CCOOMe \xrightarrow{-78^\circ} (Me_2N)_2(MeO)TiC\begin{matrix}OCNMe_2\\C{=}C\\COOMe\\NMe_2\end{matrix} \quad (28)$$

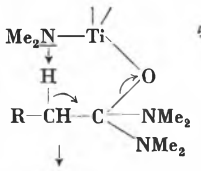
Bei dieser Reaktion ist bemerkenswert, daß eine TiC-σ-Bindung gebildet wird. Führt man die gleiche Reaktion bei Raumtemperatur durch, so tritt Polymerisation oder Polykondensation ein.

[43] D.C. BRADLEY und M.H. GITLITZ, *Chem. Commun. 1965*, 289.
[44] D.C. BRADLEY und M.H. GITLITZ, *J. Chem. Soc.* [London], Sect. A, *1969*, 1152.
[45] H. WEINGARTEN und W.A. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 850.
[46] H. WEINGARTEN und W.A. WHITE, *J. Org. Chem. 31* (1966) 2874.
[47] G. CHANDRA, T.A. GEORGE und M.F. LAPPERT, *Chem. Commun. 1967*, 116.

Titandialkylamide als Aminierungsmittel

Da die harte Säure Titan die harte Base Sauerstoff der weicheren Base Stickstoff vorzieht, ist es verständlich, daß $Ti(NMe_2)_4$ erfolgreich zur Aminierung organischer Verbindungen eingesetzt wurde. WEINGARTEN *et al.*[45, 46] fanden, daß $Ti(NMe_2)_4$ mit Carbonsäureestern recht heftig reagieren kann. Eine genauere Untersuchung der Reaktion führte je nach Ausgangsprodukten auf die Substanzklassen der *gem*-Triamine und Vinylidenbis-(dialkylamine). Die Methode blieb nicht nur auf Ester beschränkt, sondern kann nun auf alle Carbonsäurederivate angewendet werden. Für den Ablauf der Reaktion wird folgendes Reaktionsschema (29) angenommen:

$$RCH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}NMe_2 + Ti(NMe_2)_4 \rightleftarrows RCH_2C\begin{matrix}OTi(NMe_2)_4\\NMe_2\end{matrix} \rightarrow RCH_2C\begin{matrix}OTi(NMe_2)_3\\NMe_2\\NMe_2\end{matrix}$$



$$RCH{=}C(NMe_2)_2 + HNMe_2 + \text{Ti-haltige Polymere} \quad (29)$$

Besitzt das Ausgangsprodukt keine β-Protonen, die eine Dialkylamin-Abspaltung ermöglichen, so wird die Dialkylamino-Gruppe über einen Vierzentrenmechanismus oder in einem Ionisierungsschritt auf das C-Atom übertragen. Dabei entstehen *gem*-Triamine, z.B. aus Dimethylformamid Tris-(dimethylamino)-methan, während das Dimethylacetamid in Vinylidenbis-(dimethylamid) übergeht.

In der Folge konnte $Ti(NMe_2)_4$ auch als Aminierungsmittel für Aldehyde und Ketone[48] und für β-Dicarbonyl-Verbindungen[42, 49, 50] erfolgreich eingesetzt werden. Zwar gelingt auch eine Aminierung mit $P(NMe_2)_3$, $B(NMe_2)_3$ und $As(NMe_2)_3$, jedoch zeigt sich $Ti(NMe_2)_4$ dadurch überlegen, daß es auch sterisch stark gehinderte Ketone glatt in Enamine überführt.

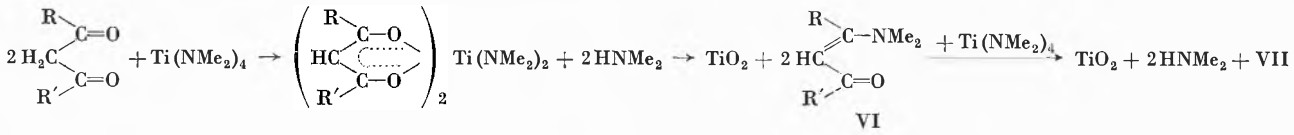
Bemerkenswerterweise bildet Acetaldehyd trotz seiner β-Protonen *gem*-Diamine (30), während alle anderen Systeme mit β-Protonen Enamine ergeben (31).

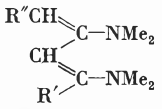
$$CH_3{-}C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} \xrightarrow{Ti(NMe_2)_4} CH_3{-}CH(NMe_2)_2 \quad (30)$$

$$Me_2CH{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CHMe_2 \xrightarrow{Ti(NMe_2)_4} Me_2C{=}\overset{NMe_2}{\overset{|}{C}}{-}CHMe_2 \quad (31)$$

β-Dicarbonyl-Verbindungen reagieren mit $Ti(NMe_2)_4$ nach folgendem Schema[42]:

[48] H. WEINGARTEN und W.A. WHITE, *J. Org. Chem. 31* (1966) 4041.
[49] H. WEINGARTEN, M.G. MILES, S.R. BYRN und C.F. HOBBS, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 5974.
[50] H. WEINGARTEN, M.G. MILES und N.K. EDELMANN, *Inorg. Chem.* [Washington] *7* (1968) 879.





(VII) (32)

Bei der Zugabe von $Ti(NMe_2)_4$ zu β-Dicarbonyl-Verbindungen tritt eine intensive Rotfärbung auf, die auf eine Chelatbildung als ersten Reaktionsschritt hindeutet. Bemerkenswert ist weiterhin die Tatsache, daß alle bisherigen Aminierungsmittel β-Dicarbonyl-Verbindungen nur in Enamine überführen konnten. Mit $Ti(NMe_2)_4$ dagegen sind die neuen Substanzklassen VI und VII zugänglich.

Titandialkylamide als Ligand in Komplexen

Auch Metallamide verfügen am N-Atom über ein freies Elektronenpaar und können folglich als Lewis-Basen auftreten. Sie sollten mit geeigneten Lewis-Säuren Komplexe ausbilden können.

Die Zahl derartiger Komplexe ist sehr begrenzt. $SnCl_4$ und $Ti(NMe_2)_4$ bilden einen 1:1-Komplex, der bei 110° sich zersetzt, jedoch sublimiert werden kann[51]. Bemerkenswert ist, daß er keine Ligandentausch-Reaktionen eingeht.

π-$C_5H_5Ti(NMe_2)_3$ setzt sich in Hexan unter UV-Bestrahlung mit Hexacarbonylen nach (33) um[52].

$$\pi\text{-}C_5H_5Ti(NMe_2)_3 + M(CO)_6 \rightarrow 3\,CO + \pi\text{-}C_5H_5Ti(NMe_2)_3M(CO)_3 \quad (M = Mo, Cr, W) \qquad (33)$$

Die NMe_2-Gruppen nehmen Brückenfunktionen ein, sind jedoch magnetisch nicht äquivalent. $Ni(CO)_4$ bildet mit $Ti(NMe_2)_4$ einen 2:1-Komplex[53], dessen Struktur noch nicht geklärt ist; er ist paramagnetisch und besitzt je Ni-Atom ein magnetisches Moment von 1,7 B.M. $Ti(NEt_2)_4$ reagiert dagegen nicht mit $Ni(CO)_4$.

Reaktionen ohne Trennung der TiN-Bindung

Neben den hauptsächlich auf Verbindungen vom Typ IV beschränkten Reaktionen, die unter Lösung einer oder mehrerer TiN-Bindungen ablaufen, spielen noch jene eine bedeutende Rolle, in denen eine $(R_2N)_3Ti$-Gruppe als pseudomonofunktionelle Gruppe aus einem Reaktionsablauf unverändert hervorgeht, die R_2N-Gruppe also Schutzgruppencharakter trägt.

Da R_2N-Gruppen selbst keine Assoziation bewirken, kontrolliert X in $(R_2N)_3TiX$-Verbindungen die Assoziation und damit die KZ des Ti; diese Verbindungen sind demnach auch in der Regel monomer oder dimer. Damit ist eine Substitution von X gegenüber höher assoziierten Verbindungen erleichtert. Weiterhin sind z.B. Titan-Halogen-Bindungen deutlich reaktionsfähiger als $TiNR_2$-Gruppen; mit geeigneten Partnern reagiert also selektiv die TiX-Bindung. Schließlich können R_2N-Gruppen auch stabilisierend auf TiX-Bindungen, z.B. Titanalkyle, wirken. Da besonders Tris-(dialkylamido)-titan-halogenide leicht zugänglich und handzuhaben sind, ist es nicht verwunderlich, daß diese, und zwar bevorzugt die Bromide, zu einer Reihe von Synthesen herangezogen wurden. Diese verlaufen allgemein nach (34).

$$(R_2N)_3Ti{-}X + A{-}B \rightarrow (R_2N)_3Ti{-}B + A{-}X \qquad (34)$$

Tris-(dialkylamido)-titan-alkyle

Mit Organolithium-Verbindungen und Grignard-Reagenzien bilden sich nach (34) in guten Ausbeuten Tris-(dialkylamino)-titanalkyle, die als gelbe bis rote, leicht flüchtige Flüssigkeiten anfallen, sich mit organischen Lösungsmitteln mischen und thermisch bemerkenswert beständig sind. Während sich die Dimethylamido-Ver-

Tabelle 6. Tris-(dialkylamido)-titanalkyle und ihre Eigenschaften[29,33]

Verbindung	Subl. Temp./10^{-3} Torr	Fp.	Beginn der thermischen Zersetzung	Gasförmiges Zersetzungsprodukt je Mol Substanz (%)	ν TiC [cm^{-1}]
$(Me_2N)_3Ti{-}CH_3$	20°	8–9°	80°	100 CH_4	499
$(Me_2N)_3Ti{-}CD_3$	20°	9–10°	70°	30 CH_2D_2, 30 CHD_3, 30 CD_4	469
$(Me_2N)_3Ti{-}C_2H_5$	20°	−5°	70°	–	471
$(Et_2N)_3Ti{-}CH_3$	60–70°	4–5°	120–130°	90 CH_4, 5–10 Et_2NH, ~1 C_2H_4	500
$(Et_2N)_3Ti{-}CD_3$	60–70°	5°	120–130°	50 CH_2D_2, 20 CH_3D, 20 CHD_3, ≤ 5 CH_4, ≤ 1 CD_4	460
$(Et_2N)_3Ti$-*n*-C_3H_7	60–70°	13–14°	120–130°	95 C_3H_8, ≤ 3 Et_2NH, ~ 1 CH_4, ~ 1 C_2H_4	537?
$(Et_2N)_3Ti$-*n*-C_4H_9	60–70°	−4°	125–130°	100 C_4H_{10}	?
$(Et_2N)_3Ti{-}C{\equiv}CC_6H_5$	80°	56–58°	–	–	?

[51] M.F. Lappert und G. Srivastava, *Inorg. Nuclear Chem. Letters 1* (1965) 53.

[52] D.C. Bradley und A.S. Kasenally, *Chem. Commun. 1966*, 1430.

[53] D.C. Bradley, J. Charalambous und S. Jain, *Chem. & Ind. 1965*, 1730.

Tabelle 7. Tris-(dialkylamido)-titan-Derivate der Elemente N, P und As[36,37]

Verbindung	Fp./Kp.	Aussehen	Darstellung nach	Lit.
$(Me_2N)_3TiN(SiMe_3)_2$	Kp. 110–120°/0,02 Torr	fest, gelb	(36)	1,40
$(Et_2N)_3TiN(SiMe_3)_2$	Subl. 100°/10^{-4} Torr	fest, orange	(36)	1
$(Me_2N)_3TiPEt_2$	Kp. 51–52°/10^{-3} Torr	flüssig, gelb	(36)	1
$(Me_2N)_3TiP(SiMe_3)_2$	Kp. 70–72°/10^{-2} Torr	flüssig, gelb	(36)	1
$(Et_2N)_3TiPEt_2$	Kp. 90°/10^{-4} Torr	flüssig, blutrot	(36)	1
$(Me_2N)_3TiAsEt_2$	Fp. −25° Kp. 54–55°/10^{-3} Torr	flüssig, gelb	(36)	1
$(Et_2N)_3TiNCS$	Fp. 60–61°	gelb, kristallin ν_{as} NCS = 2014 cm^{-1}	(37)	23

bindungen in Substanz ab 70° zersetzen, sind die entsprechenden Diäthylamido-Verbindungen bis oberhalb 100° beständig[29]. Tabelle 6 gibt einige Eigenschaften ausgewählter Verbindungen wieder. Die thermische Zersetzung in flüssiger Phase verläuft offensichtlich ionisch[29]; die abgespaltene Alkylgruppe tritt mit einem H-Atom einer Dialkylamido-Gruppe zu einem Alkan zusammen. Im Verlauf dieser Reaktion kommt es, wie die Zersetzung der CD_3-Verbindungen zeigt, zu einem H/D-Austausch; erst bei höheren Temperaturen tritt eine Eliminierung von Amin in Erscheinung. Der Zersetzungsrückstand enthält nach magnetischen Messungen nur Ti(IV). Gegen Oxydationsmittel wie Halogene ist die TiC-Bindung nicht beständig; sie wird schon unterhalb Raumtemperatur von Halogen X_2 nach (35) gespalten[29].

$$(R_2N)_3Ti\text{-Alkyl} + X_2 \rightarrow (R_2N)_3Ti{-}X + Alkyl{-}X \qquad (35)$$

Tris-(dialkylamido)-titan-Derivate der Elemente N, P und As

Tris-(dialkylamido)-titan-halogenide setzen sich mit metallierten Derivaten der Elemente N, P und As sowie Silberpseudohalogeniden nach (36) und (37) um; einige der erhaltenen Verbindungen sind in Tabelle 7 aufgeführt[1,23].

$$(R_2N)_3Ti{-}X + M{-}El^{V}R'_2 \rightarrow (R_2N)_3Ti{-}El^{V}R'_2 + M{-}X \qquad (36)$$

(X = Cl, Br, J; M = Li, Na; El^{V} = N, P, As; R′ = Et, $SiMe_3$)

$$(R_2N)_3Ti{-}X + Ag[N{=}C{=}Y] \rightarrow (R_2N)_3Ti{-}N{=}C{=}Y + AgX \qquad (37)$$

(X = Br, J; Y = O, S, Se)

Tris-(dialkylamido)-titancyanate sind unbeständig; sie lagern sich zu Carbamaten um[23]. Häufig neigen Titanpseudohalogenide zur Ausbildung von Koordinationspolymeren, so z.B. $Cl_2Ti(NCO)_2$ und $Cl_3TiNCSe$[23].

Verglichen mit Dialkylamido-Verbindungen gehen analoge Disilylamido-titan-Verbindungen Ligandentausch-Reaktionen weniger bereitwillig ein. So lassen sich Verbindungen des Typs $(R'O)_3TiN(SiMe_3)_2$, $(R'O)_2Ti[N(SiMe_3)_2]_2$, $(R'O)_3TiN[Si(OR')_3]_2$ und $Cl_3TiN(SiMe_3)_2$ (R′ jeweils *i*-Pr) bei Temperaturen von 100 bis 160° destillieren und sublimieren, ohne zu disproportionieren[54]. Ob dies auf sterische Gründe oder eine stark verringerte Nukleophilie der $N(SiR_3)_2$-Gruppe zurückgeht, sei dahingestellt.

Die Umsetzung von Tris-(dialkylamido)-titan-halogeniden mit stark reduzierenden Agentien wie $(C_6H_5)_3SiK$, Na-Metall oder $LiAlH_4$ verläuft relativ unübersichtlich; bei der Aufarbeitung läßt sich als einzige titanhaltige Komponente nur $Ti(NR_2)_4$ isolieren.

Ausblick

Die Titandialkylamide haben ohne Zweifel in den letzten Jahren die Chemie der kovalenten Titan-Verbindungen belebt. Sie haben es einerseits ermöglicht, unter Verzicht auf die π-C_5H_5-Schutzgruppe neue Titan-Element-Verbindungen zu synthetisieren, die sowohl erhöhte Stabilität als auch geringere Tendenz zur Assoziation als vergleichbare andere Ti-Derivate zeigen. Andererseits sind $TiNR_2$-Gruppen gleichzeitig gegenüber Systemen mit Mehrfachbindungen und gegenüber H-aciden Verbindungen reaktionsfähig genug, um Einschiebungs- und Substitutionsreaktionen einzugehen. Zusammen mit ihrer Eignung als Liganden in Metallkomplexen bieten die Titandialkylamide somit ein breites Spektrum an Reaktionsmöglichkeiten, die eine lebhafte Weiterentwicklung erwarten lassen. Ob sie auch einmal technologisch interessant werden können, ist angesichts der wenigen Jahre, die sie bekannt sind, schwierig vorauszusagen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Arbeiten mit Personal- und Sachmitteln, Herrn Prof. Dr. D. Mootz, Braunschweig, für die Erlaubnis zur Wiedergabe unveröffentlichter Ergebnisse.

[54] H. Bürger und U. Wannagat, *Mh. Chem. 94* (1963) 761.

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Further Data on the Specificity of Rennin: The Rennin Sensitive Sequence of Sheep κ-Casein*

The primary enzymic phase of the action of rennin (EC 3.4.4.3) on casein in which the protective colloid is destroyed has been shown to be confined to the κ-fraction[1]. In the case of *cow* κ-casein, rennin splits a Phe-Met bond[2,3]. JOLLÈS *et al.*[4,5] characterized a large tryptic peptide containing this rennin-sensitive linkage and established its structure: His-Pro-Pro-His-Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile-Pro-Pro-Lys. ALAIS and JOLLÈS[6] purified two κ-casein-like fractions (κ_A and κ_B) from *sheep* casein which gave a high non protein nitrogen (NPN) proportion after rennin digestion. For comparative purposes it was thus interesting to determine the rennin sensitive tryptic peptide from sheep κ-casein. The overall amino acid compositions of sheep κ- and cow κ-caseins are near related, although not identical[6]; as the rennin-sensitive peptide of cow κ-casein contained high amounts of histidine and proline, we tried in a first series of experiments to purify in the tryptic digest of sheep κ-casein peptides containing these same amino acids.

Reduced aminoethylated sheep κ_A-casein was submitted to a tryptic digestion (200 mg κ-casein; 4 mg trypsin; 6 hr; 37°; *p*H 7.8). The enzymic hydrolysate was purified by chromatography on Dowex 1 × 2 (140 × 1.2 cm) as previously described[4,5]. 23 peaks were characterized with the ninhydrin reagent after alkaline hydrolysis. Peaks 1, 6 and 11 contained higher amounts of proline and histidine.

The amino acid composition, the presence of sugars and the characterization of a C-terminal valine residue by the action of carboxypeptidase indicated that peak 11 constitutes the C-terminal tryptic peptide of sheep κ-casein as well as of sheep κ-caseino-glycopeptide[2,6].

Peaks 1 and 6 were rechromatographed on Dowex 50 × 2.

Peak 1 gave rise to three (1a—1c) main peptides. Peptide 1a had the following composition: Ser_1, Pro_2, Leu_1, Phe_1, His_2, which was identical to that of the C-terminal tryptic peptide of cow *para*-κ-casein[4]. Thus the same methods[4] (Edman procedure, carboxypeptidase) were employed to determine its structure: His-Pro-Pro-His-Leu-Ser-Phe. Peptide 1b. Amino acid composition: Ser_1, Pro_4, Ala_1, Met_1, Ile_1, Leu_1, Phe_1, His_2, Lys_1. The same peptide was already found in cow κ-casein[4] and was constituted by the C-terminal sequence of *para*-κ-casein followed by the N-terminal sequence of the κ-caseino-glycopeptide[7]. However the sequence was determined again in detail in the case of the sheep peptide by methods previously described[4] for the study of the peptide from cow κ-casein. Its structure was shown to be:

His-Pro-Pro-His-Leu-Ser-Phe-Met-Ala-Ile-Pro-Pro-Lys

··· –*para*-κ-casein →← κ-caseino-glycopeptide- ···

Peak 6 gave rise by rechromatography to two (6a, 6b) main peaks. Peak 6a was rich in proline and histidine. Its structure was identical to that of peptide 1a, which was thus eluted at two different places from the Dowex 1 × 2 column.

Conclusion. Although cow κ- and sheep κ-caseins have slightly different amino acid compositions[6] and must thus have different primary structures, we were able to establish that the rennin sensitive Phe-Met bond is situated in sheep κ-casein in a tryptic tridecapeptide identical to that characterized in cow κ-casein[4,5]. Further studies dealing with caseins from various origins will establish if this sequence is absolutely necessary for the action of rennin or if some changes may be introduced.

This report is based on a part of a thesis (Docteur ès sciences) submitted by one of the authors (A.-M. F,) (No. AO 4512).

A.-M. FIAT*, CH. ALAIS** and J. JOLLÈS*

* Laboratory of Biochemistry, Faculty of Science, 96, boulevard Raspail, Paris 6e (France).
** Dairy Department, Faculty of Science, 54 Nancy (France).

* 23rd communication on caseins; 22nd communication: C. ALAIS and P. JOLLÈS, *Int. J. Biochem. 1970*, in the press.

1 D. F. WAUGH and P. H. VON HIPPEL, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 4576.
2 P. JOLLÈS, *Angew. Chem. Intern. Ed. 5* (1966) 558.
3 A. DELFOUR, J. JOLLÈS, C. ALAIS and P. JOLLÈS, *Biochem. Biophys. Res. Comm. 19*(1965) 452.
4 J. JOLLÈS, C. ALAIS and P. JOLLÈS, *Biochim. Biophys. Acta 168* (1968) 591.
5 J. JOLLÈS, P. JOLLÈS and C. ALAIS, *Nature 222* (1969) 668.
6 C. ALAIS and P. JOLLÈS, *J. Dairy Sci. 50* (1968) 1555.
7 A. DELFOUR, C. ALAIS and P. JOLLÈS, *Chimia 20* (1966) 148.

Über die Wirkung von Al^{3+}-Ionen auf die Struktur der bei der Luftoxydation des Eisen-II-Carbonats entstehenden Eisen-III-Hydroxide

Während bei der Luftoxydation des im sauren Medium gefällten Eisen-II-Carbonats ausschließlich γ-FeOOH entsteht, ist das Bild in Gegenwart von Al^{3+}-Ionen ein anderes, indem diese als reaktionslenkender und gitterrichtender Faktor eine allmähliche Umwandlung des γ-FeOOH in α-FeOOH hervorrufen.

Die Bildung von γ-FeOOH aus Eisen-II-Carbonat ist seit langem bekannt[1]. In letzter Zeit haben wir nun systematische Fällungen des Eisen-II-Carbonats durchgeführt, und zwar angefangen vom sauren Medium bis weit nach der alkalischen Seite hin. Dabei zeigte es sich, daß im sauren Medium ($FeSO_4$: Na_2CO_3 = 1:0,5), wo der *p*H-Wert nach Fällung $\sim$4 betrug, die Oxydation mit Luftsauerstoff zum γ-FeOOH führt, das weiter keine anderen röntgenographisch nachweisbaren Eisen-III-Hydroxid-Beimengungen enthielt. Ein solches Präparat war nach dem Erhitzen auf 300° infolge Bildung von γ-Fe_2O_3 stark ferromagnetisch[2]. Im Beisein von Al^{3+}-Ionen wird die Sachlage insofern verändert, als nunmehr statt γ-FeOOH allmählich α-FeOOH aufkommt, wobei der Ferromagnetismus schließlich verschwindet, da jetzt bei 300° das paramagnetische α-Fe_2O_3 erscheint.

Zwecks Ausführung der Versuche löst man 6 g $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in 100 cm³ dest. Wasser und versetzt dieses mit Na_2CO_3-Lösung im Mol-Verhältnis $FeSO_4$: Na_2CO_3 = 1 : 0,5 bei 20°. Al^{3+}-Ionen wurden in Form von $Al(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ verwendet. Nach Auffüllung mit dest. Wasser auf 200 cm³ behandelt man das Reaktionsgemisch 3 Stunden lang mit einem Luftstrom (1,6 Liter/min) bei 20°. Die sorgfältig ausgewaschenen und luftgetrockneten Gele wurden analysiert sowie röntgenographisch und auf ihren Ferromagnetismus geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Durch den Al^{3+}-Zuschlag werden die Präparate naturgemäß $Al(OH)_3$-haltig und wasserreicher. Auch etwas Sulfat ist vorhanden.

Tabelle 1. Luftoxydation des gefällten $FeCO_3$ in saurem Medium

Nr.	Mol-Verhältnis $FeSO_4$: Na_2CO_3	Atom-Verhältnis Fe^{2+} : Al^{3+}	Oxidationsprodukte % Fe_2O_3	% FeO	% Al_2O_3	% SO_3	% H_2O	Ferromagnetismus direkt	bei 300°	Röntgenbefund
1	1 : 0,5	1 : 0	80,5	0,4	–	1,9	17,8	0	stark	γ-FeOOH
2	1 : 0,5	1 : 0,02	75,0	0,4	1,1	1,8	21,6	0	schwach	γ-FeOOH und α-FeOOH
3	1 : 0,5	1 : 0,05	63,0	0,3	6,0	2,0	28,7	0	0	α-FeOOH

[1] A. Krause und Mitarbeiter, *Z. anorg. allg. Chem. 219* (1934) 203.
[2] Die betreffende Literatur s. bei L. A. Welo und O. Baudisch, *Chem. Rev. 15* (1934) 46.

Alfons Krause und Edmund Kostrzewa
Forschungsanstalt des Instituts für Kommunale Wirtschaft, Poznań (Polen)

Chemie-Dissertationen 1969

Universität Basel

Institut für Anorganische Chemie

Fringeli Werner: Darstellung und Untersuchung von Halogenphosphaten und Fluorsulfaten sowie Versuche zur Darstellung von Fluoroarsenaten (H. Erlenmeyer*).

Waldmeier Peter Conrad: Zu Kinetik und Mechanismus der Katalyse des H_2O_2-Zerfalls durch Fe-, Co-, Ni- und Cu-Komplexe (H. Sigel*).

Wieber Arnulf: Über die Korrosion von Metallen in chloridhaltigen Salzschmelzen (H. Seiler*).

Institut für Organische Chemie

Boschung André: Mechanismus und Stereochemie von Cyclisierungsreaktionen (C. A. Grob*).

Chia Han Lie: Über die valenzisomeren Systeme Dienon-α-Pyran und Dienonimin-1,2-Dihydropyridin (P. Schieß*).

Elber Rudolf: Cardenolide und Pregnanderivate aus den Wurzeln von *Trachycalymma fimbriatum* (Weimarck) Bullock (T. Reichstein*).

Fankhauser Peter: Zur Kenntnis aminoacylierter Hydroxylamine (M. Brenner*).

Sierp Joachim Dieter: Inhaltsstoffe der Wurzeln von *Margaretta rosea* Oliv. (T. Reichstein*).

Suter Christian: Thermische und photochemische Reaktionen ungesättigter Carbonylverbindungen (P. Schieß*).

Voegelin Erich: Multiplikative Verteilung: Substanz-Trennung in einem idealen und einem realen Kammersystem mit gleichförmig bewegter Oberphase (M. Brenner*).

Institut für Farbenchemie

Hellrung Bruno: Reaktionskinetische und polarographische Untersuchungen zur Elektrophilie heterocyclischer Azidiniumsalze (H. Balli*).

Kalk Walter: Synthese und Stereochemie von 1,1′-*n*-Methylen-bis-(3-äthyl-benzimidazol-2)-triazatrimethincyanin-perchloraten (H. Balli*).

* Dissertationsleiter.

LAMM GUNTHER: Synthese, Konstitution und Komplexbildungsvermögen von *o,o'*-Dihydroxy-azo-isoxazol-Farbstoffen (H. Balli*).
MÖCKLI PETER: Beiträge zur Kenntnis der Benzpyrilocyanine (R. Wizinger*).

Universität Bern

Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie

GÜDEL HANS ULRICH: Darstellung und strukturelle Eigenschaften von Cyanidverbindungen des Kobalts (A. Ludi*).
HÜGI ROLF: Darstellung und Eigenschaften von polynuklearen Nickel- und Eisencyaniden (A. Ludi*).
KRUMMEN KURT: Chronoamperometrische Messungen bei der Adsorption von Blei an Silber in wässeriger Lösung (E. Schmidt*).
RIESEN WALTER FRIEDRICH: Thermodynamische Untersuchungen am Quaternären System Ca^{2+}–Mg^{2+}–CO_2–H_2O (P. Schindler*).
RÜEGG MAX: Darstellung und strukturelle Eigenschaften von Verbindungen quadratischer Tetracyanometallate mit Diaminokomplexen zweiwertiger Metalle (A. Ludi*).

Institut für Organische Chemie

BAILLOD JEAN-MARC: Kinetische Untersuchungen des Stofftransportes durch die Phasengrenze flüssig-flüssig (R. Signer*).
FRIEDLI HANS: Synthese von 18-Hydroxy-14-methyl-5-oxo-6-octadecen (ein Beitrag zur Synthese hormonähnlicher Verbindungen) (H. Schaltegger*).
MATHYS ERNST: Versuche zur quantitativen gaschromatographischen Bestimmung von Aminosäuren aus Proteinen (Hs. Nitschmann/U. P. Schlunegger*).
ZAUGG HANS: Isolierung und Reinigung des Plasminogenaktivators aus Schweineherz (Hs. Nitschmann/E. Rickli*).

Medizinisch-Chemisches Institut

MINDER-ULRICH RICARDA: Leberstoffwechsel und Gallenausscheidung von Imipramin und verwandten Thymoleptica (M. Bickel*).
MÖRIKOFER-ZWEZ STÉPHANIE: Heterogenität der Erythrocytenkatalase: Beziehungen zwischen Sulfhydrylgruppen, chromatographischen und elektrophoretischen Eigenschaften (H. Aebi*).
MOSER KONRAD: Heterogenität und Organverteilung der Alkoholdehydrogenase bei verschiedenen Spezies (J. P. von Wartburg*).
SCHNETZER FRANZ: Zum oxydativen Arzneimittelabbau in extrahepatischen Geweben (M. Bickel*).

Pharmazeutisches Institut

ARNOLD INGRID: Einfluß von Wachstumsregulatoren auf die Alkaloidbildung in Kallus-Kulturen von *Genista Aetnensis* (E. Steinegger*).
LYK PAUL-JÜRG: Partialsynthetische Versuche auf dem Gebiet der Frangula-Emodinglycoside (H. Mühlemann*).
SABA ANTOINE: Phytochemische Untersuchungen von *Genista acanthoclada* DC, *Genista Libanotica* Boiss. und *Genista lucida* Camb. (E. Steinegger*).

Zentrallaboratorium des Blutspendedienstes SRK

HUBER JAQUELINE: Vergleichende Untersuchungen über die Beeinflussung der Blutgerinnung und einiger Plättchenfunktionen *in vitro* durch Dextran (Macrodex®) und Gelatinepräparate (Gelifundol®, Physiogel®) (A. Hässig*).

Pharmakologisches Institut

EICHENBERGER EUGEN: Wirkung der oralen Antidiabetica auf das Zuckertransportsystem am Erythrozyten (W. Wilbrandt*).

Université de Fribourg

Institut de Chimie Organique

JENNY JEAN-MARIE: Réductions partielles de l'éthyl-4-indane et effet Mills-Nixon (E. Giovannini*).
MÜLLER JEAN: Etude de certains complexes de transfert de charge dans la série des stilbènes substitués (E. Giovannini*).

Institut de Chimie Physique

ERÖSS GEORGES: Über die Vereinfachung der Säkulardeterminante in der Mesomeriemethode und über die Bromierung von Naphthalin (O. Klement*).
PORTMANN JOSEF: Über ein neues Verfahren zur Berechnung der Matrixelemente in der Mesomeriemethode und über die Nitrierung des Naphthalins und des Acetophenons (O. Klement*).

Université de Genève

Institut de Chimie Minérale et de Chimie Analytique

BALSENC LUCETTE: Etude radiochimique de l'hafnium avec application à l'analyse (D. Monnier*).
BAUMGARTNER ALDO: Contribution à l'étude de séparations rapides, basées sur la formation d'amalgames. Application à l'argent (D. Monnier*).
BUFFLE JACQUES: Contribution à l'étude du dosage de submicrotraces de fer par polarographie inverse (D. Monnier*).
HUBMANN-BALLABEY BRIGITTE: Nouvelle méthode spectrofluorimétrique de dosage de l'acide ascorbique. Application à la mesure des taux plasmatiques (D. Monnier*).
PLESSAS CHARALAMBOS: L'étude de la liaison des médicaments avec les protéines plasmatiques à l'aide des traceurs radioactifs (D. Monnier/B. Glasson*).

Institut de Chimie Physique

LOSI SALVATORE ANTONIO: Etude par résonance magnétique nucléaire du proton et du phosphore-31 des composés d'addition de phosphines tertiaires avec le tétrachlorure de titane (B. Susz*).

Institut de Chimie et d'Electrochimie Appliquées

TZANOS DIMITRI: Etude du comportement électrochimique des solutions cryolitiques de pentoxyde de phosphore (R. Monnier*).

Institut de Biochimie Médicale

EICHENBERGER-FAVARGER CHRISTIANE: I. Influence du jeûne sur la lipogénèse à partir de divers précurseurs. – II. Renouvellement des acides gras dans les tissus de la souris (P. Favarger/H. J. Huggel*).

Université de Lausanne

Institut de Chimie Minérale et Analytique

BORNAND JEAN-DANIEL: Etude du système binaire chrome-gallium (P. Feschotte*).

Institut de Chimie Organique

FUMEAUX JEAN-PAUL: Réactions de substitution nucléophile et de cyclisation de dérivés quinoxaliniques (H. Dahn*).

JOYEUX MICHEL: Etude synthétique et mécanistique dans la série des norbornadiènes et des quadricyclanes (H. Prinzbach*).
KAROUI SADOK: La transposition benzilique de la quinisatine (H. Dahn*).
VOGEL PIERRE: Oxépines à partir des oxaquadricyclanes (H. Prinzbach*).

Institut de Pharmacie

SAVOIA CARLO: Contribution à l'étude des polyéthylèneglycols et de certains de leurs dérivés (J. C. Etter*).

Université de Neuchâtel

GUILLEMIN MICHEL: Recherches sur les macrocristaux d'halogénure d'argent. Diffusion, conductivité, photolyse et développement (Ch.-G. Boissonnas*).
HUMBEL FRANZ A.: Effets stéréosélectifs dans les réactions de complexes métalliques (K. Bernauer*).

Universität Zürich

Anorganisch-Chemisches Institut

GASSER FRANZ: Aufklärung der Stereochemie und Interpretation der Elektronenspektren von CuL_2X_2-Komplexen (W. Ludwig*).
STÄHLIN WALTER: Zinkhydroxidnitrat, $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$: Kristallstruktur und Topotaxie (H. R. Oswald*).
SÜRY PETER: Untersuchungen zum Gefügeaufbau und Korrosionsverhalten von Aluminiumbronzen (H. R. Oswald*).

Organisch-Chemisches Institut

HOFMANN ALFRED A.: Über die Chemie der in β-Stellung hydroxylierten Furane: Δ^2-Furenidone-(4) und 3,4-Dimethoxyfuran (C. H. Eugster*).
KUENZLE CLIVE CHARLES: Bilirubin Conjugates of Human Bile (C. H. Eugster*).
MATTERN GÜNTER: Hydroxylierung von aromatischen Aminosäuren mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Tetrahydropterin (M. Viscontini*).
SCHLEUSENER ECKART: Experimenteller Beitrag zum Problem der konformativen Chiralität bei Biphenylderivaten (Atropisomerie) (C. H. Eugster*).
ULRICH LINUS: Untersuchungen an sauerstoffhaltigen Heterocyclen 1. Die Flavonglykoside von *Fagara capensis* Thunb. (Rutaceae). 2. Die absolute Konfiguration der natürlich vorkommenden Cumarine vom Dihydroseselintyp. 3. Beitrag zur Biosynthese des Verbenalins aus *Verbena officinalis* L. (H. Schmid*).

Physikalisch-Chemisches Institut

HEINZELMANN WILLY: Singulett-Triplett-Übergangswahrscheinlichkeiten gelöster organischer Moleküle (H. Labhart*).
SEIBOLD KARL: Änderung der statischen Polarisierbarkeit von Molekülen beim Übergang in optisch angeregte Zustände (H. Labhart*).

Biochemisches Institut

GEHRIG-GLOOR DORIS: Untersuchungen über Avidin (F. Leuthardt*).
HOTZ RAINER: Über die Hemmung der Leber- und der Muskelaldolase durch Phosphoglycerinaldehyd (F. Leuthardt*).
NEUMANN PETER: Aminosäuresequenzen von Thunfisch Insulin II *(Thunnus thymus)* und von Anglerfisch Insulin *(Lophius piscatorius)* (R. Humbel/R. Schwyzer*).

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Laboratorium für Anorganische Chemie

KARLEN URS: Thermodynamische und kinetische Untersuchungen von Mischkomplexen der Seltenen Erden (G. Schwarzenbach*).
LANDIS THEODOR FRIEDRICH: Zur Thermodynamik der Ionenassoziation in wässeriger Lösung (G. Schwarzenbach*).
VON MEYENBURG URS: Die Deprotonierung von Chrom(III)-aquo-Komplexen (G. Schwarzenbach*).
PERRON WERNER: Beitrag zur Chemie des Niob (IV) (W. Schneider*)

Laboratorium für Organische Chemie

BAGGIOLINI ENRICO: Zum Mechanismus der Photodecarbonylierung β,γ-ungesättigter Aldehyde (O. Jeger*).
BESMER PETER: Zur Stereochemie durch Pyridoxalphosphat-Enzyme katalysierter Reaktionen (D. Arigoni*).
DUBS PAUL: Beiträge zur Synthese von Vitamin B_{12}: A) Überführung eines Ring B-Vorläufers in den Vorläufer von Ring C. B) Darstellung vinyloger Amidine mit der Sulfidkontraktions-Methode (A. Eschenmoser*).
HORN ULRICH: Eine neue Version der Epoxyketon Alkinon-Fragmentierung: Thermischer Zerfall der Hydrazone α,β-Epoxycarbonyl-Verbindungen und N-Amino-Aziridinen (A. Eschenmoser*).
KOELLIKER URS: Versuche zur Totalsynthese der Prostaglandine (E. Hardegger*).
KÜNTZEL HEINER: Zur Photodecarbonylierung von Phenylacetaldehyden (O. Jeger*).
LOEW PETER: Monoterpenvorstufen in der Biosynthese von Indolalkaloiden (D. Arigoni*).
MEIER ARTHUR: Synthese von Streptozotocin und verwandten Verbindungen (E. Hardegger*).
MEYER KARL: Versuche zu neuartigen Glycosidsynthesen (E. Hardegger*).
PFENNINGER EMIL: Photochemische Untersuchungen an α,β-ungesättigten γ-Aldehydoketonen (O. Jeger*).
SCHELLING HANSPETER: Pleurotin: Struktur und Beiträge zur Biogenese (D. Arigoni*).
SCHÜEP WILLY: Herstellung der 1-Thio-D-chinovose und der 2-Desoxy-2-thio-D-glucose (E. Hardegger*).
STAMM GÉRALD: Zur Kenntnis des Paspalins (D. Arigoni*).
STOOS ALFRED: Über Harnstoffderivate des D-Glucosamins (E. Hardegger*).
TUINMAN ALBERT: Die Photokondensation von Aromaten mit α-Ketolsulfonaten (O. Jeger*).
WOJTKIEWICZ BARBARA: Pyrolysen-, Hydrierungs- und Syntheseversuche in der Elemol- und Dihydrogeijeren-Reihe (O. Jeger*).

Laboratorium für Physikalische Chemie

AMMETER JOHN: Chemische Bindung und «Nephelauxetischer Effekt» in Übergangsmetallkomplexen. Diskussion von optischen Spektren und ESR-Daten von Cu(II)-Komplexen in Einkristallen (Hs. H. Günthard*).
BORER WERNER J.: Defekte und Farbzentren in Verneuil-Laser-Rubinen (Hs. H. Günthard*).
FREY RAYMOND: Infrarot-spektroskopische Untersuchungen an Eisenchloriden (Hs. H. Günthard*).
FRINGELI URS P.: Bau eines Infrarot-Modulations-Spektrometers zur Messung der Absorption und der Lebenszeit elektronisch angeregter Zustände (Hs. H. Günthard*).
KUMMER WALTER A.: Beitrag zur Messung der Kinetik angeregter Elektronenzustände von Azulen und Phenanthren (H. Labhart/Hs. H. Günthard*).
STUDER MARIO: Abklärung der Lumineszenzeigenschaften von Picolinatkomplexen. Kinetische Messungen im Bereich zwischen 1 und 10^{-9} Sekunden (Hs. H. Günthard*).

VALLOTTON MARGRIT: Untersuchung der Photochemie von Niobpentachlorid mit Blitzlichtphotolyse (Hs. H. Günthard*).

WENGER HANS-ULRICH: Quadrupolhyperfeinstruktur im Rotationsspektrum von Thionylchlorid und Mikrowellenspektrum von Thionylchlorid (Hs. H. Günthard*).

Technisch-Chemisches Laboratorium

BECKER GERT: Ein Beitrag zur Kenntnis der N-Vinylimide (H. Hopff*).

BERTHOLD HANS: Über die Hypochlorierung von Styrol und einiger Cycloolefine (A. Guyer*).

BRÄNDLI RUDOLF: Beitrag zur Sensibilisierung von Zinkoxid mit komplexbildenden Azofarbstoffen (H. Zollinger*).

CASTELBARCO ALDRIGO: Über die katalytische Gasphasen-Cycloaminierung von 1,4-Butandiol und Tetrahydrofuran (A. Guyer*).

DEUBER JOHN MARTIN: Über Küpenfarbstoffe aus aromatischen Tetracarbonsäuren (H. Hopff*).

FISCHER BERNHARD: Reaktionskinetische Untersuchungen bei der Äthoxylierung von Äthylendiamin (A. Guyer*).

GERSTER ALBAN: Kinetik und Reaktionsmechanismus der katalytischen Gasphasenoxydation der Xylole (A. Guyer*).

GLOOR BERNHARD: Beitrag zum Mechanismus der Polyazokupplung (H. Zollinger*).

LATTMANN MASSIMO SCARLATTA: Zur Dimensionierung katalytischer Festbettreaktoren (A. Guyer*).

MEIER PETER: Untersuchungen zur Kernvernetzung von Baumwollcellulose (H. Zollinger*).

MERZ ERICH: Über die Kinetik der Aminierung von 4-Chlorbutanol zu 4-Aminobutanol (A. Guyer*).

RIEDIKER WERNER: Über Kinetik, Wärme- und Stofftransport bei der heterogenen Gasphasenoxydation von Anthracan (A. Guyer*).

SAID ADEL: Über trimethylsilyl- und triphenylsilylhaltige Farbstoffe der Anthrachinonreihe und ihre Zwischenprodukte (H. Hopff*).

SEMADENI PIETRO: Über die thermische und hydrothermale Alterung verschiedener Adsorbentien (A. Guyer*).

TRESCH ADELRICH: Vergleichende Untersuchungen von Naphtalin- und Chinolinderivaten (H. Zollinger*).

UNSELD ROBERT: Über Sorption und Reaktion von Stickoxiden an Silicagel und Aktivkohle (A. Guyer*).

Laboratorium für Molekularbiologie

BOSSHARD HEINZ: Studien über intramolekulare Charge-Transfer-Komplexe von biologischem Interesse (R. Schwyzer*).

DE HAEN CHRISTOPH: Versuche zu einer chemischen Fraktionierungsmethode von Transfer-Ribonucleinsäuren (R. Schwyzer*).

Pharmazeutisches Institut

FORGÓ IMRE: Physikalisch-chemische Eigenschaften und Antioxidanswirkung einiger neuer Gallussäure-Ester-Derivate (J. Büchi*).

LUTZ OTTO: Probleme der Produktionsplanung bei der industriellen Herstellung pharmazeutischer Dosierungsformen (P. Speiser*).

OEY LIAN-TIEN: Zusammenhänge zwischen der chemischen Konstitution, den physikalisch-chemischen Eigenschaften, der chemischen Reaktivität und der lokalanästhetischen Wirksamkeit einiger Procain-Isostere (J. Büchi*).

Institut für Tierernährung

BIEDERMANN ROGER: Der Einfluß von Art und Menge des Futterfettes auf den Verlauf des Fettstoffwechsels bei der Legehenne und auf die Zusammensetzung des Eierfettes (A. Schürch*).

DACCORD ROGER: Influence sur le métabolisme énergétique du mouton d'un supplément de foin à un aliment concentré (A. Schürch*).

PFIRTER HANS-PETER: Untersuchungen über Umsatz und Verwertung von Methionin- und Sulfatschwefel bei Schwein und Ratte (A. Schürch*).

Photographisches Institut

FREI EDUARD ALBERT: Die Redox-Stabilität des latenten Bildes gegenüber beschwerten Lösungen (W. F. Berg*).

REBER KLAUS: Heterogene Ionen-Austauschreaktionen an Silbersalzen (W. F. Berg*).

Professur für Technische Werkstofflehre

TROXLER JÜRG: Beitrag zum Seigerungsverhalten in binären Systemen bei beliebiger Konzentration (E. Baumann*).

Chronik

Ehrungen

Preise der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft. Die Schweizerische Chemische Gesellschaft verlieh den Werner-Preis Dr. A. LUDI, Privatdozent für Anorganische Chemie, insbesondere Strukturchemie an der Universität Bern, für seine Arbeiten über die Struktur von anorganischen Komplexen vom Typ des Berliner Blau. Den Preis der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft erhielt Dr. H. MOLL, Chargé de Cours an der Universität Lausanne, für seine Untersuchungen über den Mechanismus der Desaminierungsreaktionen.

Ernest Günther Award. Die American Chemical Society verlieh Prof. Dr. D. ARIGONI, Dozent für Organische Chemie an der ETH Zürich, den Ernest Günther Award für seine Forschungen über Terpene.

Queen's Award to Industry. Wie das englische Photounternehmen Ilford Limited, eine Konzerngesellschaft der CIBA, bekanntgab, hat Königin ELISABETH die Empfehlung gutgeheißen, der «Queen's Award to Industry» sei dieses Jahr der Firma Ilford in Anerkennung ihrer Exportleistungen zu verleihen.

Max-Planck-Medaille. Der Hamburger Physiker Professor RUDOLF HAAG erhält dieses Jahr die goldene Max-Planck-Medaille, die höchste Auszeichnung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. Sie wird ihm verliehen in Würdigung seiner Arbeiten auf dem Gebiet der theoretischen Physik, insbesondere der axiomatischen Quantenfeldtheorie.

Universität Basel. PD Dr. ANDREAS STAEHELIN wurde zum außerordentlichen Professor für physiologische Chemie ernannt.

Université de Genève. Dr. ROGER WEIL wurde auf den 1. Oktober 1970 zum Extraordinarius für Molekularbiologie gewählt.

Universität Zürich. Als Ordinarius für Mathematik, insbesondere Mathematik für Naturwissenschafter, ist auf den 1. Oktober 1970 Prof. Dr. EDUARD BATSCHELET, in Washington (USA), ernannt worden. – Es haben sich habilitiert: Dr. ARMIN WYTTENBACH für das Gebiet der Radiochemie und Dr. ARMAND WYLER für Mathematik.

Eidgenössische Technische Hochschule. An der Allgemeinen Abteilung für Freifächer haben sich als Privatdozenten habilitiert: Dr. rer. nat. HEINZ H. SCHULZ, wissenschaftlicher Mit-

arbeiter am Institut für Kristallographie und Petrographie, für das Gebiet Kristallographie; Dr. sc. nat. SI YUAN, Oberassistent am Laboratorium für Festkörperphysik, für Physik; Dr. rer. nat. PETER WACHTER, Oberassistent am Laboratorium für Festkörperphysik, ebenfalls für Physik.

Bildung einer Abteilung Isotopenproduktion im EIR. Auf den 1. Mai 1970 ist im Eidgenössischen Institut für Reaktorforschung in Würenlingen die bisherige Gruppe «Isotopenproduktion» aus der Abteilung Hotlabor herausgelöst und in den Rang einer selbständigen Abteilung erhoben worden. Zum Leiter der neuen Abteilung wurde der Leiter der bisherigen Gruppe, H. HÜGLI, ernannt. Die Abteilung Isotopenproduktion zählt 24 ständige Mitarbeiter. Sie hat im Jahre 1969 radioaktive Präparate im Werte von 1,1 Millionen Franken, hauptsächlich für medizinische Zwecke, verkauft.

CIBA *AG.* Dr. h. c. VICTOR UMBRICHT, Delegierter des Verwaltungsrates der CIBA AG in Basel, wurde als neues Mitglied des Internationalen Komitees vom Roten Kreuz gewählt.

Informationen

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 25. Juni: Prof. Dr. A. ESCHENMOSER (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), Studien in organischer Synthese. – 9. Juli: Prof. Dr. N. J. LEONARD (Department of Chemistry and Chemical Engineering, The University of Illinois, Urbana, USA), Synthetic Spectroscopic Models Related to Coenzymes (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft. 26. Juni: Hauptversammlung verbunden mit einem Vortrag von Prof. Dr. E. C. GROB (Organisch-Chemisches Institut der Universität Bern), Bedeutung monomolekularer Schichten in der Biochemie. – 10. Juli: Prof. Dr. N. J. LEONARD (Department of Chemistry and Chemical Engineering, The University of Illinois, Urbana, USA), Synthetic Spectroscopic Models Related to Coenzymes and Dinucleotides (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Organisch-Chemischen Instituts der Universität).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 23. Juni: Prof. Dr. TH. FÖRSTER (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Würzburg), Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Photochemie organischer Verbindungen (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität).

Chemische Gesellschaft Zürich. 8. Juli: Prof. Dr. N. J. LEONARD (Department of Chemistry and Chemical Engineering, The University of Illinois, Urbana, USA), The Chemistry and Biological Activity of Cytokinins (18.15 Uhr im großen Hörsaal 208 des Chemischen Instituts der Universität).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie. 15 juillet: Prof. Dr. N. J. LEONARD (Department of Chemistry and Chemical Engineering, The University of Illinois, Urbana, USA), The Chemistry and Biological Activity of Cytokinins.

Photographisches Kolloquium der ETH *Zürich.* 18. Juni: Dr. R. MATEJEC (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), Redoxkatalyse als Ursache für photographische Superadditivitätseffekte. – 2. Juli: Prof. Dr. H. KUHN (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Marburg), Versuche zum Mechanismus der photographischen Sensibilisierung. – 16. Juli: Prof. Dr. A. LOHMANN (University of California, La Jolla, California, USA), Computer Holographie (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

Achema 70. Am 17. Juni 1970 wird in Frankfurt am Main die Achema 70, 16. Ausstellungs-Tagung für chemisches Apparatewesen, eröffnet. Sie dauert bis zum 24. Juni. Standbesprechungen befinden sich auf den Seiten [22] bis [25] im Anhang dieser Nummer.

Internationales Symposium über Makromolekulare Chemie. Unter der Schirmherrschaft der IUPAC, Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie, findet vom 31. August bis 4. September 1970 in Leiden (Niederlande) ein Internationales Symposium über makromolekulare Chemie statt. Anfragen und Anmeldungen bis spätestens am 1. Juli 1970 sind erbeten an das Sekretariat des Internationalen Symposiums über Makromolekulare Chemie, P. O. Box 9058, Den Haag (Niederlande).

3. Internationales Symposium «Süßwasser aus dem Meer». Als 96. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen findet vom 13. bis 17. September 1970 in Dubrovnik (Jugoslawien) das 3. Internationale Symposium «Süßwasser aus dem Meer» statt. Auskunft erteilt das Sekretariat der Arbeitsgruppe «Süßwasser aus dem Meer», P. O. B. 1199, Omonia, Athen (Griechenland).

VI. Internationales Symposium für Mikrochemie. Das 3. Mitteilungsblatt über das VI. Internationale Symposium für Mikrochemie, das vom 7. bis 11. September 1970 in Graz (Österreich) stattfinden wird, ist erschienen. Es enthält das genaue Programm und die Unterlagen für die definitive Anmeldung. Die Adresse lautet: Sekretariat des VI. Internationalen Symposiums für Mikrochemie, c/o Intercongress, Stadiongasse 6–8, A-1010 Wien (Österreich).

Analytiker-Tagung. Die Schweizerische Gesellschaft für Analytische Chemie und Angewandte Chemie, die Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker, die Österreichische Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie im Verein Österreichischer Chemiker und die Fachgruppe «Analytische Chemie» in der Gesellschaft Deutscher Chemiker veranstalten in der Woche vom 16. bis 19. November 1970 in der Basler Mustermesse eine gemeinsame Tagung mit den Themen «Datenverarbeitung in der analytischen Chemie» und «Fortschritte in der instrumentellen Analyse». Die Organisation wurde der Gesellschaft Deutscher Chemiker übertragen. Auskunft erteilt die GDCh-Geschäftsstelle, Abteilung Fachgruppen, D-6000 Frankfurt am Main, Postfach 119075.

IMEKO-*Symposium «Härteprüfung in Theorie und Praxis».* Vom 25. bis 27. November 1970 führt die Internationale Meßtechnische Konföderation (IMEKO) in Dortmund die 5. Internationale Arbeitstagung als IMEKO-Symposium «Härteprüfung in Theorie und Praxis» durch. Veranstalter dieser Tagung sind die VDE/VDI-Fachgruppe Meßtechnik und das Staatliche Materialprüfungsamt Nordrhein-Westfalen. Ein ausführliches Tagungsprogramm kann beim Verein Deutscher Ingenieure (VDI), Abteilung Organisation, D-4 Düsseldorf 1, Postfach 1139, angefordert werden.

2. Internationale Tagung und Ausstellung P. R. P.-Automation. Unter der Schirmherrschaft des IFAC-Technical Committee on Applications (International Federation on Automatic Control) veranstalten der Königliche Verein Flämischer Ingenieure und das Belgische Institut für Regeltechnik und Automatisierung vom 24. bis 28. Mai 1971 in Brüssel die 2. Internationale Tagung und Ausstellung über Meß- und Regelprobleme bei der Herstellung von Papier und Kunststoffgeweben, über Aufbereitung und Verarbeitung von Rohstoffen sowie über Spritzguß-, Druck- und Beschichtungstechniken in der Kunststoff- und Gummiindustrie. Diese 2. P. R. P.-Tagung ist die 102. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Auskunft erteilt das Sekretariat IFAC/P. R. P.-Auto-

mation, Koninklijke Vlaamsa Ingenieursvereiniging, Jan van Rijswijcklaan 58, B-2000 Antwerpen (Belgien).

IUPAC-*Kongress 1971.* Unter den Hauptthemen «Organische Chemie» und «Makromolekulare Chemie» findet der IUPAC-Kongreß 1971 vom 25. bis 31. Juli 1971 in Boston (Mass., USA), statt. Die Adresse lautet: Secretariat XXIII Congress of Pure and Applied Chemistry, A. T. WINSTEAD, Director, c/o American Chemical Society, 1155 Sixteenth Street, N. W. Washington, D. C. 20036 (USA).

2nd International Congress of Pesticide Chemistry. Ebenfalls von der IUPAC veranstaltet wird vom 21. bis 26. Februar 1971 in Israel ein internationaler Kongreß über die Chemie von Pestiziden. Auskunft erteilt The Organizing Committee, The 2nd International Congress of Pesticide Chemistry, P. O. Box 16271, Tel Aviv (Israel).

XIIIth International Congress of Refrigeration. In Washington wird vom 27. August bis 3. September 1971 der 13. Internationale Kältekongreß durchgeführt. Vorträge können bis zum 1. Dezember 1970 angemeldet werden bei I. I. R. Secretariat, 1971 Congress, National Academy of Sciences, National Research Council, 2101 Constitution Avenue, N. W., Washington D. C. 20418 (USA).

5. Internationale Tagung über Trennmethoden: Säulenchromatographie. In einem Supplementum zu *Chimia* 1970 sind die Hauptvorträge, Mitteilungen und Diskussionsbeiträge, die vom 7. bis 10. Oktober 1969 an der 5. Internationalen Tagung über Trennmethoden zum Thema *Säulenchromatographie* in Lausanne gehalten wurden, in Buchform erschienen. Die Redaktion besorgte Prof. Dr. E. sz. KOVÁTS, EPF Lausanne. Der Band kann zum Preis von sFr. 56.– beim Verlag Sauerländer, 5001 Aarau, bezogen werden.

High Temperature Processes. Das Informationszentrum für Hochtemperaturprozesse der Universität Leeds (Großbritannien) macht auf die beiden folgenden Publikationen aufmerksam: 1. *High Temperature Information Bulletin.* Dieses zweimonatlich erscheinende Heft enthält Angaben über die neueste Literatur auf dem Gebiet der Hochtemperaturforschung. Das Jahresabonnement kostet DM 50,–. 2. *High Temperature Reaction Rate Data.* Diese Publikation gehört zu einer Serie von Berichten über die kritische Auswertung von Reaktionsgeschwindigkeitswerten für Reaktionen in der Gasphase. Interessenten erhalten nähere Auskunft bei: Information Centre on High Temperature Processes, Department of Fuel Science, The University, Leeds LS2 9JT (England).

Index to Mass Spectra. Die internationale Zeitschrift *Organic Mass Spectrometry* hat einen kumulativen Index über 2200 chemische Verbindungen mit besonderer Berücksichtigung derjenigen, von denen «Bar Graphs» oder «Tabulator data» publiziert wurden, herausgegeben. Er ist auf Anfrage frei erhältlich beim Verlag des OMS, Heyden & Son Ltd., Spectrum House, Alderton Crescent, London, N. W. 4 (England).

Heyden Subject Bibliographies. Als Nr. 1 eines neuen Literaturdienstes hat der Verlag Heyden, London, eine Zusammenstellung seiner Publikationen auf dem Gebiet der Spektroskopie in den Jahren 1965–70 herausgegeben. Weitere Literaturzusammenstellungen auf andern Gebieten sind geplant und sollen laufend überarbeitet und neu aufgelegt werden. Interessenten können sich an den Verlag Heyden & Son Ltd., Spectrum House, Alderton Crescent, London, N. W. 4 (England), wenden.

Thermochimica Acta. Im März 1970 ist das erste Heft der neuen Zeitschrift *Thermochimica Acta* im Verlag Elsevier, Amsterdam, erschienen. Als Hauptredaktor zeichnet W. W. WENDLANDT. Interessenten können Probenummern und Instruktionen für Autoren verlangen beim Verlag Elsevier Publishing Co., P. O. Box 211, Amsterdam (Niederlande).

ICI *(NZ) Ltd. und Ciba gründen die Resin Products (NZ) Ltd.* Die Imperial Chemical Industries (NZ) Limited sowie die Ciba Basel und die Ciba Company Pty. Ltd. in Lane Cove, Sydney (Australien), haben die Gründung einer neuen Gesellschaft, der Resin Products (NZ) Limited in Auckland (Neuseeland), bekanntgegeben. Das neue Unternehmen wird sich in Neuseeland dem Verkauf von Kunstharzen widmen, die von den an ihm beteiligten Gesellschaften hergestellt oder geliefert werden.

Schweizerische Gesellschaft für Biochemie

Stellungnahme des Vorstandes zu den Empfehlungen der Studienplankommission der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (vgl. *Chimia 24* [1970] 160–1)

Der Vorstand der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie hat mit großem Interesse von den «Empfehlungen zum Grundstudium in Chemie» Kenntnis genommen, die von der Studienplankommission der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft ausgearbeitet und im Aprilheft der *Chimia* publiziert worden sind. Es ist sehr zu begrüßen, daß auch die Biochemie in der Grundausbildung des Chemikers ihren Platz finden soll. Dieser Vorschlag dürfte ohne Zweifel im Interesse beider Fachgebiete liegen und für die Weiterentwicklung beider nur förderlich sein.

Wir möchten uns einzig folgende präzisierende Bemerkung erlauben: Wenn in Punkt 10 der oben zitierten Empfehlungen festgestellt wird «Die Biochemie gilt als ein Teil der Chemie», so dürfte sich dies wohl auf den Studienplan für diejenigen Studierenden beziehen, welche Chemie als Hauptfach gewählt haben. Umgekehrt dürfte es ebenso selbstverständlich sein, daß ein angehender Biochemiker eine solide und umfassende Ausbildung nicht allein in Chemie, sondern ebensosehr in den biologischen Fächern braucht. Es liegt im fächerverbindenden Wesen der Biochemie, daß sie mit zahlreichen anderen naturwissenschaftlichen und medizinischen Disziplinen, wie organischer und physikalischer Chemie, Physiologie, Genetik, Mikrobiologie, Anatomie, Botanik und Zoologie in enger Beziehung steht.

In der Erkenntnis, daß die Pflege der Querverbindungen heute mehr denn je einer wissenschaftspolitischen Notwendigkeit entspricht, möchten wir anregen, daß eine aus Mitgliedern der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie zusammengesetzte Arbeitsgruppe unter Beizug biochemisch interessierter Mitglieder der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft Richtlinien für das Studium der Biochemie (als Hauptfach) ausarbeiten möge. Diese sollen sodann den interessierten Fachgesellschaften und den naturwissenschaftlichen Fakultäten im Sinne einer Diskussionsgrundlage unterbreitet werden. Wir hoffen, daß es auf diesem Wege möglich sein wird, der Biochemie auch in der Lehre die Bedeutung und die Eigenständigkeit im Unterricht zu geben, welche ihr in der Forschung schon lange zukommt. *Prof. A. Renold, Präsident*

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neues Mitglied

Prof. Dr. Alan Roy Katritzky, c/o University of East Anglia, School of Chemical Sciences, University Plain, Norwich, NOR 88C (England)

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

50 Jahre Schweizerischer Chemiker-Verband

Sehr geehrte Mitglieder!

Der Schweizerische Chemiker-Verband wurde am 4. Juli 1920 in Bern gegründet. In einer bescheidenen Feier wird er am 28. und 29. August 1970 in Bern seines 50jährigen Bestehens gedenken. Unser Bundespräsident, der bernische Erziehungsdirektor, Vertreter der Stadt Bern, der Hochschulen und technischen Lehranstalten, der Industrie und befreundeter Gesellschaften haben ihre Teilnahme zugesagt.
Wir laden Sie herzlich ein, mit Ihren Damen dem Konzert der «Camerata Bern» am Freitag und der Festsitzung am Samstag beizuwohnen und mit unseren Gästen am Bankett einige Stunden freundschaftlicher Kontaktnahme zu pflegen.
Wir bitten Sie, die weiße Anmeldekarte möglichst bald abzusenden. Leider sind die Verhältnisse für eine Hotelunterkunft in Bern nicht besonders rosig. Deshalb sollte auch die Karte an das Verkehrsbüro umgehend abgesandt werden.
In der Hoffnung, Sie an der Jubiläumsfeier willkommen heißen zu dürfen, grüßen wir Sie mit ausgezeichneter Hochachtung

Der Präsident: Dr. Max Lüthi
Der Aktuar: Paul Koller, dipl. Chem.

Freitag, den 28. August 1970

Programm

17.30 Uhr
Empfang der Gäste im Zunfthaus zu Schmieden, Zeughausgasse 5, Bern

20.30 Uhr
Konzert der «Camerata Bern» im Großratssaal des Berner Rathauses, Rathausplatz 2, Bern

Konzertmeister: Alexander van Wijnkoop
Solisten: Eva Zurbrügg, Violine
Walter Grimmer, Cello

G. Ph. Telemann
Don-Quichotte-Suite für Streichorchester
Ouverture – Don Quichottes Erwachen – Sein Angriff auf die Windmühlen – Die Liebesseufzer nach der Prinzessin Dulcinée – Der geprellte Sancho Pansa – Der Galopp der Rosinante – Der Galopp des Esels Sancho Pansas – Don Quichottes Ruhe

J. Chr. Bach
Sinfonia concertante A-Dur für Violine und Violoncello. Andante di molto – Allegro assai

F. Mendelssohn
Oktett
Allegro moderato, ma con fuoco – Andante – Scherzo / Allegro leggierissimo – Presto

Samstag, den 29. August 1970

9.30 Uhr im Großratssaal des Berner Rathauses

Festsitzung

Vortrag des Uebeschi-Chores der Berner Liedertafel

Begrüßung und historischer Abriß:
Dr. Max Lüthi, Präsident des Schweizerischen Chemiker Verbandes

Begrüßungsansprachen:
Herr Bundespräsident Prof. Dr. H. P. Tschudi
Herr Regierungsrat S. Kohler,
Erziehungsdirektor des Kantons Bern

Gratulationstour

Ehrungen

Verleihung des Preises des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Festvortrag
Gedanken zu einer schweizerischen Forschungspolitik
Prof. Dr. Hubert Bloch, ciba Aktiengesellschaft, Basel

Vortrag des Uebeschi-Chores

Anschließend Empfang durch die kantonalen und städtischen Behörden in der Rathaushalle

13.00 Uhr Bankett im Ostsaal des Hotels Bellevue-Palace, Kochergasse, Bern

Internationales Symposium über «Biopolymere»

In den Tagen vor der Jubiläumsfeier, 26. bis 28. August 1970, führt der Schweizerische Chemiker-Verband in Bern ein Internationales Symposium über Biopolymere durch.

Ort: Institut für Exakte Wissenschaften der Universität Bern, Sidlerstraße 5
(neben dem Hauptgebäude der Universität auf der großen Schanze)

Programm (Änderungen vorbehalten)

26. August: Proteine

Evolution von Primärstrukturen
Dr. J. Jollès, Paris

NMR-*Untersuchungen der räumlichen Struktur von Proteinmolekülen*
Dr. K. Wüthrich, Zürich

Studium der Tertiär- und Quaternärstruktur in Hämoglobinen
PD Dr. Winterhalter, Zürich

Structure of papain
Prof. Dr. A. Berger, Jerusalem

Struktur der multiplen molekularen Formen der Alkoholdehydrogenase
Prof. Dr. v. Wartburg, Bern

27. August: Nukleinsäuren

Sequenzanalyse
Dr. M. A. Billeter, Zürich

Transfer-Ribonucleinsäure
Prof. Dr. M. Stähelin, Basel

Ribosomale DNS
Referent wird noch bestimmt

Structure and Function of Mitochondrial Nucleic Acids
Prof. Dr. A. M. Kroon, Groningen (NL)

Plastidiale DNS
Dr. A. Boschetti, Bern

28. August: Kohlenhydrate und Kohlenhydratkomplexe

Über Mucoide von Zelloberflächen
Prof. Dr. G. Uhlenbruck, Köln

The fundamental structure of glycoproteins and their enzymatic degradation
Prof. Dr. A. Gottschalk, Tübingen (BRD)

Glykoproteine, Polymorphismen
Prof. Dr. K. Schmidt, Boston (USA)

Chemie und Biochemie der Glykolipoide
Prof. Dr. W. Gielen, Köln

Kostenbeitrag

Der Preis der Tageskarte beträgt Fr. 40.– und der Karte für das ganze Symposium Fr. 100.– (für Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes Fr. 20.– und Fr. 50.–).
Der Betrag ist mit der Anmeldung auf Postscheckkonto des SChV 60-12200 oder auf das Konto des SChV bei der Kreditanstalt in Luzern einzuzahlen.
Studenten können beim Sekretariat, Falkenstraße 12, 8008 Zürich, Telefon 051 32 90 69, kostenlos eine Teilnehmerkarte für das Symposium beziehen.

Die Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes erhielten eine persönliche Einladung mit Anmeldekarte. Weitere Interessenten sind freundlich eingeladen, die Unterlagen für die Teilnahme beim Sekretariat des SChV, Falkenstraße 12, CH-8008 Zürich, Telefon 051 32 90 69, zu beziehen.

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat März 1970, verglichen mit März des Vorjahres, folgende Ausfuhren / Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapitel	Export März 1970	Export Total Jan. bis März 1970	Export März 1969	Export Total Jan. bis März 1969	Import März 1970	Import Total Jan. bis März 1970	Import März 1969	Import Total Jan. bis März 1969
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	5392	15488	5938	16725	20563	59441	17970	56639
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	154915	416856	123295	362998	85099	253815	75169	199772
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	70792	206658	75700	202507	14643	48317	13676	41528
Chemische Düngemittel	*31 a*	43	74	113	602	4001	14537	4640	13904
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	74285	220831	75252	210418	19900	52841	15525	41151
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	18478	52572	16041	47395	10736	30808	8858	21718
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	10011	28170	9546	23263	5884	17545	4946	16037
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	756	2427	781	2255	2422	7032	2294	6323
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36 b*	382	1855	280	797	417	1210	696	1617
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	*37 c*	103	406	56	165	819	2539	593	1524
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	51863	130862	41506	111453	19015	42629	12015	37925
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39 d*	20573	62699	20246	55753	48666	140984	40201	107403
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div. *e*	4932	15183	5010	13315	17683	54130	17199	46615
Total		412525	1154081	373764	1047646	249848	725828	213782	592156
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+ 10,4	+ 10,2	+ 23,9	+ 22,9	+ 16,9	+ 22,6	+ 20,6	+ 15,2

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* 1502.10, 1503.10, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. – *17* 1702.18. – *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, 2707.32, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Schweizerische Gesamtausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im März 1970, kumulativ für Januar bis März 1970, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	März 1970	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis März 1970	März 1969	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis März 1970
Maschinen und Apparate	412 723	22,7	1 123 856	353 998	21,0	955 449
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	106 269	5,8	297 227	110 520	6,6	284 312
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	77 896	4,3	214 036	67 713	4,0	185 169
Diverse Fahrzeuge	20 354	1,1	41 536	9 895	0,6	26 077
Diverse Metalle	116 723	6,4	318 554	100 157	5,9	277 265
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	60 902	3,4	159 302	80 744	4,8	215 124
Uhren	201 600	11,1	545 678	213 432	12,6	519 939
Chemische Erzeugnisse	**412 525**	**22,7**	**1 154 081**	**373 764**	**22,1**	**1 047 646**
Textilien (ohne Position 5910.01)	165 403	9,1	469 947	162 877	9,7	445 809
Übrige Warengruppen	243 718	13,4	691 405	214 604	12,7	575 224
Total	1 818 113	100,0	5 015 622	1 687 704	100,0	4 532 014
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 7,7		+ 10,7	+ 15,8		+ 14,4

Schweizerische Gesamteinfuhr

Warengruppen	März 1970	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis März 1970	März 1969	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis März 1970
Maschinen und Apparate	247 381	10,7	737 835	193 649	10,6	483 272
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	126 789	5,5	344 788	95 591	5,2	265 305
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	51 610	2,2	139 148	40 348	2,2	109 505
Diverse Fahrzeuge	272 503	11,7	607 726	174 163	9,5	486 409
Diverse Metalle	305 617	13,1	920 907	199 881	10,9	573 993
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	73 778	3,2	207 526	61 532	3,4	175 756
Uhren	14 980	0,6	37 727	11 832	0,6	29 728
Chemische Erzeugnisse	**249 848**	**10,8**	**725 828**	**213 782**	**11,7**	**592 156**
Textilien (ohne Position 5910.01)	226 231	9,7	628 471	191 395	10,5	520 944
Übrige Warengruppen	755 878	32,5	2 134 236	646 698	35,4	1 790 235
Total	2 324 615	100,0	6 484 192	1 828 871	100,0	5 027 303
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 27,1		+ 29,0	+ 14,1		+ 8,9

Spanien. Die spanischen Behörden haben am 11. März 1970 eine Verfügung veröffentlicht, wonach nicht in Spanien wohnhafte Personen ermächtigt werden, das im Zusammenhang mit Importen in Devisen zu errichtende Bardepot von 20% zu hinterlegen. Es ist nun somit ausländischen Lieferanten möglich, anstelle des spanischen Importeurs das Depot zu errichten und diesem die Finanzierung seines Importgeschäftes auf diese Weise zu erleichtern.

Indonesien. Eine Reihe von Einfuhrbeschränkungen wurden durch die indonesische Regierung am 15. Februar 1970 verfügt. Verschiedene Waren dürfen in Zukunft nur noch von bestimmten Importeuren eingeführt werden. Bei Dünge- und Pflanzenschutzmitteln ist die Einfuhr nur durch einen vom Handelsministerium ernannten Importeur über ausländische Lieferkredite und Zuschüsse zulässig.

Obervolta. Durch eine kürzliche Verordnung wurde die Einfuhrsteuer erhöht. Sie beträgt nunmehr für zugelassene Importeure 6% (bisher 2,5%) und für andere Importeure 7% (bisher 3%).

Singapur. Die Zollbheörden von Singapur haben Ende 1969 einen neuen Zolltarif veröffentlicht. Gleichzeitig wurde die Aufhebung des bisherigen Zolls von 25% auf Glasbehälter zur Verpackung von Nahrungsmitteln, Chemikalien und Toilettenartikeln bekanntgegeben.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 6. Publié par M. Grayson et E. J. Griffith. VIII + 399 pages. Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, New York/London/Sydney/Toronto 1969. Relié 260s. – Un nouveau volume dans cette série excellemment dirigée et fort soigneusement présentée vient de paraître, et qui est tout à fait au niveau élevé des volumes antérieurs. – La première contribution «Carbon Phosphorus Heterocyles» a pour auteurs K. D. Berlin et G. M. Blackburn (les deux du Department of Chemistry, Oklahoma State University, Stillwater, Oklahoma). Elle montre l'étonnante diversité de ce domaine, en plein développement, de la chimie du phosphore, domaine qui porte avant tout sur des corps purement synthétiques. Tous les travaux mentionnés dans *Chem. Abstr.* jusqu'à fin 1966 ont été considérés. Avec ses 186 pages et une bibliographie de 240 numéros, c'est la contribution la plus longue de ce volume. – Le sujet du deuxième exposé, dû à G. M. Blackburn (Department of Chemistry, University of Sheffield) et J. S. Cohen (alors au Department of Isotope Research, Weizmann Institute, Rehovoth) est consacré à l'aspect chimique d'un problème de très grande importance biochimique: «Chemical Oxidative Phosphorylation», sujet qui expose le résultat des travaux publiés jusqu'en 1966, sur 48 pages (bibliographie de 240 numéros). – Le dernier article «The Infrared Spectra of Phosphorus Compounds» est dû à D. E. C. Corbridge (University of Leeds, Leeds). Sur 135 pages (bibliographie de 553 numéros allant jusqu'à 1967), l'auteur présente un exposé très clair et très complet de nos connaissances sur les relations – dans la chimie du phosphore d'une manière générale – entre structure, configuration et conformation, d'un côté, et les spectres d'absorption IR de l'autre. C'est un exposé très utile pour l'interprétation des spectres IR de nouveaux dérivés du phosphore, minéraux ou organiques. – A côté des tables habituelles des auteurs et des matières de ce volume, on trouve en fin encore un index cumulatif des titres des mises au point parues dans les six volumes des «Topics». *E. Cherbuliez*

Topics in Stereochemistry, Vol. 4. Von E. L. Eliel und N. L. Allinger. X + 267 Seiten, Verlag Wiley-Interscience, New York/London, 1969. Gebunden 175 s. – Zusammenfassende Darstellungen von Teilgebieten chemischer Forschung werden mit dem stetigen Anwachsen der chemischen Literatur zu unentbehrlichen Hilfsmitteln. Dieser Aufgabe wird die in zwangloser Folge erscheinende Sammlung von Referaten aus dem Gebiete der Stereochemie gerecht. Der neueste, vierte Band umfaßt vier Übersichtsarbeiten. Die Stereochemie von Cyclohexyl- und Vinylradikalen sowie deren Additionsprodukten beschreibt Osamu Simamura. C. Rogers, C. Altona, H. R. Buys und E. Havinga berichten über die Konformation von 5- und 6-gliedrigen Heterozyklen mit Sauerstoff oder Schwefel als Heteroatomen. Eine Erweiterung des in der deutschen Fassung des Stereochemie-Lehrbuches von Eliel erstmals ausführlich beschriebenen mathematischen Modelles zur Behandlung stereoselektiver Synthesen bildet der von E. Ruch und A. Ugi verfaßte Beitrag. Mehr als die Hälfte des Bandes ist der Beschreibung von Verbindungen gewidmet, deren Asymmetrie auf Isotopie, wie z. B. in R—CHD—R', zurückzuführen ist. Durch Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch je ein Deuterium- und Tritiumatom ist auf diesem Wege vor kurzem *(Nature 221* [1969] 1213) eine Methylgruppe in der Essigsäure zu einem Chiralitätszentrum ausgebildet worden. Die Bedeutung solcher und verwandter Verbindungen für die Aufklärung biochemischer Reaktionsmechanismen übersichtlich zusammengestellt zu haben, ist das Verdienst von D. Arigoni und E. L. Eliel. *O. Schindler*

Natural Products. A Laboratory Guide. Von V. R. Ikan. XVIII + 293 Seiten. Academic Press, London/New York 1969. Gebunden 70s. – Das Buch ist aus einer Anleitung zu einem Praktikum über Naturstoffchemie für Studenten, die sich in der Grundausbildung befinden, entstanden. Es enthält eine Sammlung von Vorschriften zur Isolierung, Reinheitsprüfung, chemischen und physikalischen Charakterisierung von ausgewählten Naturstoffen. Zuweilen sind noch Abbaumethoden, weitere chemische Umwandlungen und einfache Synthesen berücksichtigt. Die Beispiele sind so gewählt, daß die Versuche mit den einem Studenten üblicherweise zur Verfügung stehenden Mitteln innert eines Arbeitstages durchgeführt werden können. Diesem praktischen Teil geht jeweils eine knappe theoretische Einführung in die betreffende Stoffklasse voraus. Auch sind Hinweise auf

die Originalliteratur und Übersichtsartikel und Monographien jedem Kapitel beigefügt. – Unter den analytischen Methoden nehmen die «billige» Papier- und Dünnschichtchromatographie einen relativ breiten Raum ein, während die NMR-Spektroskopie seltener und die Massenspektrometrie nie erwähnt werden. Dies ist verständlich, doch im Hinblick auf die Zukunft ein Mangel des Buches. – Es gliedert sich in vier sogenannte biogenetische Kapitel: 1. Acetogenine, 2. Kohlenhydrate, 3. Isoprenoide und 4. Stickstoffhaltige Verbindungen. Das biogenetische Prinzip der Einteilung wird im letzten Kapitel durchbrochen, findet man doch dort Aminosäuren, Peptide, Proteine vereinigt mit Alkaloiden, Nukleinsäuren und Porphyrinen. – Leider enthält das Buch keinen einzigen Hinweis auf mikrobielle Stoffwechselprodukte, unter denen sich so viele wichtige Antibiotika finden! – Der Wert des Buches liegt eindeutig auf dem praktischen Teil. Dem Spezialisten wird es kaum dienen, dem Studenten aber für seine Laboratoriumsarbeit nützliche Hilfe leisten und dem Leiter eines Praktikums zahlreiche wertvolle Anregungen vermitteln. *Ch. Tamm*

Chemistry of Acetylenes. Herausgegeben von H.G. VIEHE. XVI + 1298 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden $ 59.50. – 22 Autoren – aus Deutschland (7), Holland (5), Frankreich (3), Belgien (3), der Schweiz (2), Norwegen und den Vereinigten Staaten (je 1) – behandeln in 17 Kapiteln in umfassender Weise Chemie von Acetylenderivaten: Nach einem theoretischen Kapitel über die Natur der Dreifachbindungen werden Acetylensynthesen und anschließend Reaktionen von Acetylenen behandelt. In diesem Zusammenhang fällt auf, daß die großtechnische Chemie des Acetylens kaum erwähnt ist; eine Besprechung des Chemismus der Wasser-, Carbonsäure-, Chlorwasserstoff- usw. -Addition an Acetylen selbst wie auch ein Überblick über die sogenannte Reppe-Chemie sollte in einem derartig umfangreichen Buch über Acetylenchemie nicht fehlen! Der 2. Teil des Buches befaßt sich mit der Synthese von Acetylenderivaten, die Heteroatome tragen, mit natürlich vorkommenden und mit zyklischen Acetylenen. In den letzten beiden Kapiteln werden die Arine und ihre entsprechenden Heterozyklen besprochen. Das Buch ist als Nachschlagewerk nützlich; einer weiteren Verbreitung steht jedoch der außerordentlich hohe Preis im Wege. *H. Zollinger*

Electrochemical Techniques for Inorganic Chemists. By J.B. HEADRIDGE. VIII + 126 pages. Academic Press, London/New York 1969. Bound 35s. – Depuis une vingtaine d'années des méthodes électrochimiques originales ont vu le jour et d'autres, déjà connues, ont été développées principalement dans le but d'obtenir de nouvelles informations sur la structure des électrolytes et sur les mécanismes aux électrodes. Parmi ces techniques on peut signaler la voltamétrie, les mesures à tension constante et celles à intensité constante. – L'auteur de ce petit livre fait le tour de ces techniques principalement pour montrer l'intérêt qu'elles présentent en chimie minérale, pour les problèmes d'oxydation et de réduction. Après une brève introduction sur l'ensemble du sujet, cet ouvrage expose ces différentes méthodes et décrit l'appareillage utilisé. Cela fait l'objet des chapitres 2 à 6 qui traitent successivement de la potentiométrie directe, de la polarographie et voltamétrie, de la cinétique des réactions de transfert d'électrons à une électrode, de la voltamétrie cyclique, de la chronopotentiometrie et autres techniques pour la vérification de la réversibilité, et enfin de l'électrolyse à tension contrôlée et de la coulométrie. Les trois derniers chapitres sont consacrés à des exemples d'application en milieux aqueux, non aqueux et de sels fondus. – Dans le cadre volontairement restreint de cet ouvrage, ces sujets sont traités sommairement : en particulier si les équations mathématiques nécessaires à ces techniques sont indiquées et discutées, les bases sur lesquelles elles sont fondées ne sont pas données, et d'autre part si les appareils nécessaires à ces méthodes sont généralement représentés par des schémas, leur description reste toujours très brève. – Pour obtenir des compléments sur ces méthodes, l'auteur renvoie aux ouvrages de base qui lui paraissent les meilleurs dans l'état actuel de ces problèmes et fournit, en outre, une abondante bibliographie qui permet toujours au lecteur de consulter les sources lorsqu'il le juge nécessaire. – Le mérite principal de cet ouvrage est de montrer les nombreuses possibilités offertes par ces méthodes, non seulement en électrochimie mais surtout en chimie minérale, et d'engager ainsi les chercheurs travaillant dans ce domaine à les utiliser plus souvent. *R. Monnier*

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Herausgegeben von L. ZECHMEISTER. Band XXVII. VIII + 412 Seiten. Verlag Springer, Wien/New York 1969. Gebunden DM 120,–. – Der 27. Band der von L. ZECHMEISTER herausgegebenen «Fortschritte» vereinigt erneut eine Reihe von ausgezeichneten Übersichtsartikeln über ganz verschiedene Gebiete der Naturstoffchemie. A. FREY-WYSSLING beschäftigt sich mit der Ultrastruktur und Biogenese der nativen Cellulose. Reproduktionen von elektronenmikroskopischen Aufnahmen und zahlreiche anschauliche Figuren bereichern den souverän geschriebenen Aufsatz. – Mit dem Auftreten, dem Metabolismus und der physiologischen Aktivität einer sehr kleinen Molekel, des Äthylens, beschäftigt sich M. SPENCER. – Die zentrale Bedeutung der spektroskopischen Methoden (VIS-, UV-, IR-Absorption, NMR- und Massenspektroskopie, Optische Rotationsdispersion) für die Strukturaufklärung von Naturstoffen wird durch B.C.L. WEEDON am Beispiel der Carotinoide eindrücklich dargelegt. – Die Chemie des Vitamins D hat in den vergangenen Jahren durch die Aufklärung der photochemischen und thermischen Isomerisierung eine unerwartete Erweiterung und Vertiefung erfahren. Die Abhandlung von G.M. SANDERS, J. POT und E. HAVINGA faßt diese Ergebnisse in kompetenter Weise zusammen. – WEINGES und Mitarbeiter berichten umfassend über die Konstitution, Entstehung und Bedeutung der Flavonoid-Gerbstoffe. – Über die Chemie der Wirkstoffe aus dem Fliegenpilz *(Amanita muscaria)* referiert mit großer Sachkenntnis C.H. EUGSTER, nachdem er selber sehr viel zur Kenntnis des Muscarins und verwandter Stoffe beigetragen hat. – Ein relativ junges Gebiet der Naturstoffchemie sind die Inhaltsstoffe von marinen Organismen. Der Artikel von P.J. SCHEUER ist einigen aus diesen Quellen stammenden Toxinen gewidmet. – Den Abschluß der Aufsätze bildet ein Bericht über die Chemie der Lysozyme von RAFTERY und DAHLQUIST. – Überblickt man die Serie von Referaten, so ist man erstaunt und befriedigt, daß es dem Geschick ZECHMEISTERS wiederum gelungen ist, namhafte Autoren zur Mitarbeit an seinen vor mehr als einem Vierteljahrhundert gegründeten Fortschrittsberichten zu gewinnen. *Ch. Tamm*

Synthetic Procedures in Nucleic Acid Chemistry, Vol. 1. Herausgegeben von W. ZORBACH und R.S. TIPSON. VI + 570 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1969. Gebunden 159s. – Das Buch wendet sich an den organischen Chemiker, der sich für Nukleinsäuren aus der synthetischen Sicht interessiert, sowie an den Biologen, der mit den chemischen Methoden weniger vertraut ist. Es enthält eine Zusammenstellung von Vorschriften zur Herstellung von Purinen, Pyrimidinen und analogen Verbindungen, von Nukleosiden, Nukleotiden und Obligonukleotiden. Das letzte Kapitel gibt eine Übersicht über Reagenzien, Zwischenprodukte und diverse Stoffe. Leider wird kein systematischer Überblick über die verschiedenen synthetischen Methoden und Reaktionstypen (z.B. Kondensation, Tritylierung, Phosphorylierung in 3'-Stellung eines Nukleosids usw.) vermittelt. Auch sind die Oligonukleotidsynthesen nur schwach vertreten. Die Verbindungen sind zwar korrekt bezeichnet, doch wäre die Nennung der gebräuchlichen Namen, z.B. von Dimethoxytritylchlorid, gleichzeitig mit Chloro-bis-(*p*-methoxyphenyl)-phenyl-methan sehr hilfreich gewesen. Dafür sind die einzelnen Vorschriften – es sind 163 – sehr ausführlich gehalten und durch Literaturzitate gut belegt. In den Titeln vermißt man die Nennung des allgemeinen Syntheseprinzips. Trotz diesen Mängeln wird die Vorschriftensammlung dem Praktiker ohne Zweifel gute Dienste leisten. *Ch. Tamm*

Reagents for Organic Synthesis, Vol. 2. By MARY FIESER and L.F. FIESER. 538 pages. Wiley-Interscience, New York/London 1970. Bound 160s. – Die umfangreiche Zusammenstellung von neueren Reagenzien für organische Synthesen, welche das Ehepaar FIESER vor zwei Jahren herausgab, ist, wie vermutet, auf großes Interesse gestoßen. Die Autoren legen heute einen Ergänzungsband vor, der neben 1320 Literaturstellen zu 390 Reagenzien, welche bereits im 1. Band behandelt worden sind, noch Literatur über 226 Reaktionsmittel, die im 1. Band nicht erwähnt wurden, enthält. Das Buch ist wiederum durch ein Verzeichnis der Hersteller der Typen von Reagenzien wie auch ein Autoren- und ein umfangreiches Sachregister in vorteilhafter Weise ergänzt worden: Erst dadurch wird eine derartige Zusammenstellung für den Synthetiker wirklich nützlich. Besonders bemerkenswert erscheint uns die Tatsache, daß die Autoren nicht nur in unpersönlicher Weise Literatur gesammelt und registriert haben, sondern daß man an vielen Stellen ihre persönliche Beziehung zu den behandelten Methoden spürt. *H. Zollinger*

Die schonende Destillation. Von W. FRANCK und H.D. KUTSCHE. Buchreihe «Verfahrenstechnik», Band 2. 320 Seiten. Kraußkopf-Verlag, Mainz 1969. Gebunden DM 86,–. – Der Verfasser dieser Buchbesprechung hat zufälligerweise gerade an einem «schonenden» Destillationsproblem gearbeitet, als er das vorliegende Buch zur Besprechung zugestellt bekam. So wurde das Buch auf eine sehr wirksame Weise auf den praktischen Wert seines Inhaltes geprüft. Die Arbeit konnte mit Hilfe des Gelesenen tatsächlich sinnvoller geplant und schneller abgeschlossen werden. – Der Begriff der sogenannten schonenden Destillation wird von den Autoren so definiert, daß

diese «... vor allem dort angewandt wird, wo eine zu hohe Siedetemperatur oder eine zu lange Verweilzeit zur Schädigung der Substanz führt». Methodisch verstehen sie darunter das engere Gebiet der Vakuum-, Dünnschicht-, Kurzweg- und Molekulardestillation. Diese Verfahren werden in allen ihren Belangen im Druckbereich des Fein- und Hochvakuums erörtert und die wichtigsten Aspekte der Konstruktion und des Betriebes von Mikro-, Labor- und Technikumsanlagen besprochen. Die Vorteile einer Versuchsanlage, welche sich nach dem Baukastenprinzip für verschiedene Zwecke leicht umbauen läßt, werden besonders hervorgehoben. Die sechs Kapitel des Buches sind wie folgt betitelt: Grundlagen, Apparate, Hilfsgeräte und Hilfsmaterialien, Hinweise zur Destillationspraxis, Analytische Anwendungen und Anwendung zur Trennung, Reinigung und Konzentrierung. Das Buch ist in erster Linie für Laboratorien und Betriebe geschrieben worden, in welchen wärmeempfindliche, hochmolekulare und schwerflüchtige Substanzen, wie Lipide, Aromastoffe, ätherische Öle, Kohlenwasserstoffe und Kunststoffe, durch Destillation verarbeitet und analysiert werden. Die Zahl der behandelten Einzelsubstanzen beläuft sich auf 133. – Das Werk ist aus einer langjährigen Praxis entstanden und spiegelt die große Erfahrung der Autoren wider. Es enthält nebst zahlreichen Anwendungsbeispielen auch eine Sammlung von 221 Literaturzitaten und 8 Photoaufnahmen von Destillationsanlagen. Als einen kleinen Mangel empfindet jedoch der Unterschriebene die detaillierten und oft nicht sehr geglückten Erläuterungen über die Grundlagen der allgemeinen Destillationstechnik, der Phasengleichgewichte und der Wärme- und Stofftransportvorgänge, deren Kenntnis vorausgesetzt werden dürfte, wenn man sich schon mit einem Spezialgebiet dieses Verfahrens abgibt. Durch Hinweise auf die einschlägige Fachliteratur könnten viele Seiten des Buches gespart werden, was außer Kostensenkung auch eine konzentriertere Darstellung ermöglichen würde. – Abschließend kann festgestellt werden, daß das Buch die Prüfung mit gutem Erfolg bestand und dies in vielen Laboratorien der Industrie und Forschung tun wird, indem es viele Anregungen und praktische Ratschläge zur Lösung von theoretischen und apparativen Problemen des behandelten Verfahrens vermittelt. *S. Gál*

Modern Separation Methods of Macromolecules and Particles. Von T. Gerritsen. *Progress in Separation and Purification*, Vol. 2. XII + 250 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 149 s. – Die Reihe wurde geschaffen, um von Zeit zu Zeit über die wichtigen methodischen Neuerungen auf diesem Gebiet zu informieren. Der erste Band erschien 1968. Der vorliegende 2. Band behandelt die Trennung von biologischen Partikeln und Makromolekülen, ein Grundanliegen jedes Wissenschafters biologischer und biochemischer Richtung. Der Inhalt stellt das Ergebnis eines Symposiums dar, das im Februar 1968 in Madison (Wisconsin) abgehalten wurde. An den total 12 Beiträgen haben sich insgesamt 19 Autoren beteiligt. Zwei Kapitel sind der Elektrophorese gewidmet: Trägerfreie Elektrophorese und Elektrophorese von Phagen an verdünnten Polyacrylamidgelen (large pore «disc» electrophoresis). Weitere Beiträge befassen sich mit der Gelchromatographie: Theoretische Aspekte der Gelchromatographie (eine kritische Studie der gängigen Theorien), Gelfiltration an Agarose und stufenweise Elution in Gel eingepackter Partikel und Makromoleküle (differential elution of trapped macromolecules). Ausführliche Erwähnung findet auch die Verteilung zwischen zwei nicht mischbaren Phasen von Polymeren: Während ein Kapitel das Prinzip und die neuesten Fortschritte behandelt, schildern zwei weitere die Anwendung des Verfahrens auf Nukleinsäuren und auf Blutzellen. Zwei Beiträge befassen sich mit der Auftrennung von Lymphocyten-Populationen, einerseits durch Chromatographie an Glaskügelchen und andererseits durch Zentrifugation im Dichtegradienten (mit Trennung nach Dichte). Ein weiteres Kapitel ist der Verwendung von kolloidaler Kieselsäure zur Herstellung von Dichtegradienten gewidmet. Daß der Vortrag über Resolubilisierung von Makromolekülen in Gradienten nicht auch in diesen Band aufgenommen werden konnte, ist sehr zu bedauern. Das letzte Kapitel über Trennung nach Partikelgröße und Konformation betont die universelle Bedeutung der Membrandiffusion für die Trennvorgänge in biologischen Systemen und für analytische Zwecke. Das Buch gibt anhand anschaulicher Beispiele einen guten Überblick über die neueren Variationen der gebräuchlichen Prinzipien, verlangt jedoch Vorkenntnisse. Man darf die Fortsetzung der Reihe mit Interesse erwarten. *W. Eichenberger*

Praktikum der Physiologischen Chemie, für Mediziner und Naturwissenschaftler. Von P. Siegmund, E. Schütte und F. Körber. 2., erweiterte und neubearbeitete Auflage. XI + 314 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1970. Broschiert DM 19,80. – Diese handliche Praktikumsanleitung beschreibt in übersichtlicher Weise eine Reihe von Experimenten für ein Biochemiepraktikum. Die zahlreichen auf medizinisch-chemischen Fragestellungen basierenden Aufgaben werden durch solche der allgemeinen Biochemie ergänzt. Neben klinisch wichtigen qualitativen Versuchen werden maßanalytische und potentiometrische Aufgaben besprochen. Ausführlich werden optische Methoden (Absorptionsspektren, optische Enzymaktivitätsbestimmungen, Emissions- und Absorptions-Flammenphotometrie, Polarimetrie), Methoden der Substanzentrennung (chromatographische Techniken und Elektrophorese) sowie immunchemische Methoden dargelegt. Isotopentechniken werden etwas knapp am Beispiel der radioimmunologischen Insulinbestimmung abgehandelt. – Die einzelnen Versuche werden ausführlich und klar beschrieben und sind ohne weitere Unterlagen durchführbar. Kurze theoretische Einführungen werden durch ausgewählte Literaturhinweise ergänzt. Einfache bildliche Darstellungen zeigen das Funktionsprinzip der verwendeten Apparate und sind sicher ein geeignetes Mittel, um die Apparatescheu vieler Anfänger zu überwinden. *P. Christen*

Enzymatic Methods of Analysis. Von G. G. Guilbault. International Series of Monographs in Analytical Chemistry, Vol. 34. XII + 347 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1970. Gebunden 75 s. – Dieses Buch stellt eine kurze Einführung in die analytische Anwendung von Enzymen dar. Es werden kurz Grundbegriffe der Enzymkinetik besprochen. Verschiedene Methoden werden ausführlich angegeben, zur Bestimmung von Enzymen, von Substraten, von Aktivatoren, Coenzymen und von Hemmstoffen. Die vor kurzem eingeführte Anwendung an unlöslichen Trägern gebundener Enzyme wird auch in den Einzelheiten besprochen. – Das Buch ist recht klar geschrieben, und in den Grenzen der gesetzten Ziele wird es nützlich sein. *G. Semenza*

Vinyl Polymerization, Part II, Edited by G. E. Ham. Kinetics and Mechanisms of Polymerization Series, Vol. 1. XIV + 416 pages. Dekker, New York 1969. Bound $ 22.50. – This book completes the first volume, devoted to vinyl polymerization, of a three-volume series intended to encompass the entire area of kinetics and mechanisms of polymerization processes. The book consists of the following chapters: J. W. Vanderhoff, The mechanism of emulsion polymerization; W. F. Fowler Jr., Elucidation of emulsion polymerization mechanism based upon copolymer studies; H. K. Stryker, G. J. Mantell and A. F. Helin, Mechanism of the emulsion polymerization of ethylene; W. E. Smith, The mechanism of stereospecific polymerization of propylene; M. Morton, Anionic polymerization; Z. Zlámal, Mechanisms of cationic polymerization; Y. Tabata, Radiation-induced polymerization. – The three chapters on the emulsion, radical polymerization fill almost half of the book and appear rather way out of proportion with the short chapter dealing with the stereospecific polymerization of propylene and especially with that on the anionic polymerization to which only 19 pages are devoted. This consideration is even more valid if one considers that the topics treated in the previous part I of the same volume refer almost exclusively to radical polymerization processes. The fact that, among the different types of vinyl polymerization, the radical polymerization has not only the largest economic importance, but is also the best understood, does not entirely justify the much too preferential treatment reserved in the volume to this kind of vinyl polymerization. – The inclusion in the book of additional chapters dealing with other important topics of vinyl polymerization which have not been considered in Part I, as for instance the polymerization catalysed by transition metal oxides, would have been desirable for sake of completeness. – The contributions contained in the book are generally well written and therefore, despite the above criticism, the book can be recommended to all those interested in the mechanistic aspects of the processes leading to polymer formation. *G. P. Lorenzi*

Theoretische Metallkunde. Von U. Dehlinger, 2., neubearbeitete Auflage. 224 Seiten. Verlag Springer, Berlin 1968. Gebunden DM 38,–. – Das Ziel des Buches ist, den Physiker, aber auch den theoretisch interessierten Chemiker, Mineralogen usw. in die Gesamtheit der metallkundlichen Probleme und Ideen einzuführen. Der für einen mathematisch geschulten Leser geschriebene Inhalt, der sich in Zustände metallischer Kristalle (elektronentheoretische Grundlagen, thermodynamisches Gleichgewicht, Kristallchemie und Gitterbaufehler) und Kinetik irreversibler Vorgänge (Mechanismen atomarer Zusammensetzungen, Relaxation und Dämpfung, ferromagnetische Hysteresis, plastisches Fließen und Ausheilen des gestörten Gefüges) teilt, kann denjenigen, die an diesen Problemen interessiert sind und genügend mathematische Kenntnisse besitzen, sehr empfohlen werden. *B. Marincek*

Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure. Von K. H. NÄSER. 11., verbesserte Auflage. 48 Seiten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969. Gebunden MDN 19,50. – Wie der Titel aufführt, ist dieses Lehrbuch in physikalischer Chemie vor allem auf die Fachleute zugeschnitten, bei denen die Anwendung physikochemischer Grundlagen zur Lösung technischer Probleme im Vordergrund steht. Der Aufbau des Werkes ist ganz in dieser Richtung ausgelegt. Nach den Kapiteln über die Gase, flüssige und feste Stoffe, Mischphasen, das chemische Gleichgewicht, erfolgt erst im Abschnitt Thermodynamik die eigentlich theoretische Zusammenfassung dieser Wissensgebiete. So wird der Nernstsche Verteilungssatz im Abschnitt Mischphasen ohne theoretische Grundlagen eingeführt und erst bei der Thermodynamik hergeleitet. Andere Gesetzmäßigkeiten werden verwendet, ohne einer weitern theoretischen Behandlung unterworfen zu werden (z. B. Siedepunkts- bzw. Gefrierpunktsveränderungen). Mit den weitern Kapiteln: Elektrochemie, Grenzflächenerscheinungen, Kinetik thermischer Systeme und Photochemie, schließt das Werk ab. Unter Elektrochemie findet der Leser aber auch dielektrische Polarisation, Molrefraktion usw., was nicht unbedingt als glückliche und übersichtliche Darstellung empfunden werden kann. – Zu jedem Kapitel gibt es durchgerechnete Beispiele und eine Serie von Kontrollfragen, die das Selbststudium erleichtern. Auf die Behandlung von Meßmethoden und Aufstellung von Übungsaufgaben wird verzichtet und in diesem Zusammenhang auf zwei spezielle Fachwerke aufmerksam gemacht. – Für den Unterricht an Fachschulen kann dieses Lehrbuch gute Dienste leisten. *F. Hügli*

Sechs- und achtgliedrige Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie. Von S. PANTEL und M. BECKE-GOEHRING. Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Band X. IX + 301 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 54,–. – Die Chemie der sechs- und achtgliedrigen Ringsysteme in der Phosphor-Stickstoff-Chemie ist in den letzten Jahren sehr intensiv bearbeitet worden – wohl nicht zuletzt deshalb, weil man sich von diesen Substanzen eine technische Verwendung erhofft. Es ist deshalb begrüßenswert, daß der X. Band der bereits gut eingeführten Serie «Anorganische und allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen», herausgegeben von M. BECKE-GOEHRING, in einer übersichtlichen Systematik einen kritischen Überblick über den Wissensstand dieses Gebietes gibt. Im ersten Teil des Buches werden nach einer kurzen Einführung in die Nomenklatur dieser Verbindungen – obwohl das von SHAW *et al.* vorgeschlagene Nomenklatursystem als das beste anerkannt wird, wird es leider nicht immer konsequent angewandt – Darstellung, Bildungsmechanismus, Struktur, physikalische und chemische Eigenschaften sowie Polymerisation und technische Verwendung der zyklischen Phosphazene ausführlich behandelt. Die physikalischen Daten (Sdp., Smp., n_D, d, pK-Werte, ^{31}P-chem. Versch.) aller bis 1967 bekannten Verbindungen sind tabelliert. Zur besseren Übersichtlichkeit wäre dabei wünschenswert gewesen, alle ^{31}P-chem. Versch. auf den gleichen Standard zu beziehen. – Im zweiten Teil des Buches werden (auf 20 Seiten) sechs- und achtgliedrige Heterozyklen mit P, N und anderen Atomen im Ringgerüst kurz besprochen. Eine ausführlichere Besprechung der Eigenschaften dieser Verbindungen wäre nützlich gewesen. So findet sich z. B. kein Hinweis auf die Komplexverbindungen von $P_4(NCH_3)_6$. – Im ganzen gesehen stellt die Monographie das Resultat eines gründlichen Literaturstudiums (1029 Ref. werden zitiert) und der wichtigen eigenen Arbeiten von M. BECKE-GOEHRING und ihres Arbeitskreises über die Phosphazenchemie dar. Das Buch registriert aber nicht nur die Literatur, sondern gibt auch zahlreiche Anregungen, z. B. Strukturvorschlag von $P_6N_7Cl_9$ (S. 32). Es ist als angenehm zu lesende kritische Übersicht über das Phosphazengebiet zu empfehlen. *Ludwig Maier*

Mathematik für Naturwissenschaftler (SIRK/DRAEGER). 11. Auflage, verfaßt von M. DRAEGER. XII + 110 Seiten. Verlag Steinkopff, Dresden 1969. Gebunden MDN 25,20. – Das Werk, das als Nachfolger des altbekannten «Sirk» (es stimmt mit diesem praktisch nur noch im Titel überein) in der vorliegenden Form bereits seine dritte Auflage erlebt, setzt sich wie seine Vorgänger das Ziel, dem angehenden Naturwissenschaftler ohne spezielle mathematische Vorkenntnisse eine gewisse Vertrautheit mit Grundlagen und Techniken der höheren Mathematik zu vermitteln, die ihm zur zumindest rechnerischen Bewältigung einfacher mathematischer Probleme seines Studienfaches befähigt. Der klar gegliederte Stoff umfaßt neben einem einführenden elementarmathematischen Kapitel Abschnitte über Differential- und Integralrechnen mit Funktionen einer und mehrerer reeller Variabler, Differentialgleichungen, Reihen, Näherungsverfahren und Statistik. Zu den mehr als 200 Übungsaufgaben werden zum Teil sehr ausführliche Lösungen angegeben. Setzt man voraus, daß das Buch a) sich in erster Linie an Chemiker wendet (an das mathematische Rüstzeug eines Physikstudenten sind zweifellos höhere Ansprüche zu stellen), und b) ein Leitfaden für den propädeutischen Unterricht, nicht aber ein Nachschlagewerk für die tägliche Praxis sein will, so darf man dem Verfasser bestätigen, daß er seine Aufgabe mit großem didaktischem Geschick gelöst hat; zu seinem Entschluß, sich von der ursprünglichen SIRKschen Vorlage völlig freizumachen, kann man ihn dabei nur beglückwünschen. Die Stoffauswahl entzieht sich als Ermessensfrage weitgehend einer objektiven Kritik – da es eine abgenzbare «Mathematik für Naturwissenschaftler» nicht gibt, ist jede Auswahl zu knapp. Als bemerkenswerte Lücken empfand der Rezensent im vorliegenden Fall das Fehlen eines Abschnitts über Vektoren und die Nichtbehandlung unbestimmter Ausdrücke. Gewiß hätte sich durch konzisere textliche Gestaltung Raum für weiteren Stoff gewinnen lassen, doch wäre das möglicherweise zu Lasten der Instruktivität gegangen. Wenn der Autor auf Grund seiner Unterrichtserfahrung die gewählte Darstellung als vertretbaren Kompromiß ansieht, wird man diese Auffassung respektieren können. – Das Buch wird in äußerlich gefälliger Form präsentiert und bestätigt die Erfahrung, daß manche (zugegebenermaßen unter besonderen geschäftlichen Bedingungen arbeitende) ostdeutsche Verlage ansprechende Lehrbücher zu ansprechendem Preis zu liefern vermögen. *E. Schmidt*

Praxis der Abwasserreinigung. Von W. HUSMANN. 3., neubearbeitete Auflage. VII + 224 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 29,–. – Das Buch richtet sich an die im Gebiet der Abwasserreinigung tätigen Verwaltungsbeamten, Betriebsleiter, Ingenieure, Chemiker, Biologen und vermittelt in anschaulicher Weise alles Wissenswerte über die Reinigungsverfahren, die Anlagetypen und ihre Wirkungsweise. Die Fragen der günstigsten Betriebsweise für Abwasseranlagen und die Störungsmöglichkeiten werden eingehend diskutiert. Anhand vieler Beispiele, die mit Abbildungen, Tabellen und graphischen Darstellungen ergänzt sind, wird der Leser über die in der Praxis eingeführten Gewässerschutzmaßnahmen gründlich orientiert. Eine Zusammenstellung der neueren Fachliteratur erleichtert das Studium von Spezialproblemen. – Die vorliegende 3. Auflage wurde durch Ergänzungen im Text und vor allem durch die Einfügung neuer Kapitel bereichert. Letztere behandeln die besonders aktuellen Fragen wie die «Entwicklungstendenzen in der Abwasserreinigung», «Anforderungen an die Abwasserreinigung», «Landwirtschaftliche Verwertung von Faulschlamm» und «Chemische Untersuchungen in Kanalisationen und Kläranlagen». Mit den in der neuen Auflage hinzugefügten Erweiterungen wurde die *Praxis der Abwasserreinigung* auf den neuesten Stand der Entwicklung gebracht, was sicher allgemeine Zustimmung finden wird. *F. Zehender*

The Biochemistry of Viruses. Herausgegeben von H. B. LEVY. XIV + 657 Seiten. Verlag Dekker, New York/London 1969. Gebunden $ 28.50. – Das in zwölf, von verschiedenen Autoren bearbeitete Kapitel aufgegliederte Werk vermittelt einen umfassenden und dennoch gut zugänglichen Einblick in die molekularbiologische Virusforschung und deren Erkenntnisse. Der Titel ist eher etwas zu bescheiden, denn der Inhalt bietet mehr, als man sich unter Biochemie vorstellen könnte, werden doch auch Probleme der Genetik und Strukturanalyse eingehend behandelt. Manche dieser Forschungen sind von fundamentaler Bedeutung und wurden oft nur darum an Viren durchgeführt, weil diese sich wegen ihres sehr kleinen Gehaltes an genetischem Material wie auch wegen ihrer einfachen Strukturen dazu ausgezeichnet eigneten. Daher richtet sich das Buch nicht nur an Virologen, sondern an alle am Verständnis des Lebensprozesses interessierten Wissenschafter. Das Werk erfüllt die im Vorwort ausgedrückte Hoffnung, es möge einerseits dem Forschungswissenschafter als Referenzquelle nützlich sein und andererseits im Unterricht als Textbuch für fortgeschrittene Vorlesungen in der Molekularbiologie der Viren dienen. *W. Arber*

Electrochemistry at Solid Electrodes. Von R. N. ADAMS. XIV + 402 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden $ 18.75. – Wer angesichts des anspruchsvollen Titels der vorliegenden Monographie einen Überblick über die moderne Elektrochemie der Festelektrodensysteme erwartet, wird bei der Lektüre des Buches nicht ganz auf seine Kosten kommen, denn geboten wird im wesentlichen nur die Abhandlung ausgesprochen elektroanalytischer Aspekte des Gebiets. Etwa 40% des zur Verfügung stehenden Raums sind einer (recht instruktiven) Darstellung der Theorie elektroanalytischer Methoden, weitere 15% instrumentellen Fragen der Festelektrodenanalytik und der Abgrenzung ihrer Einsatzmöglichkeiten gewidmet. Die Anwendungsbeispiele umfassen zwar insgesamt 92 Seiten, beschränken sich aber auf die Behandlung der anodischen Oxydation organischer Verbindungen und die Ermittlung von Diffusionskoeffi-

zienten. – Von den Kapiteln, die man vergeblich sucht, seien in willkürlicher Auswahl genannt: anorganische und Salzschmelzenelektrochemie, Halbleiterelektroden, Kinetik der Phasenbildung an Elektrodenoberflächen; ganz unverständlich erscheint der weitgehende (und nach Aussage des Autors im Vorwort bewußte) Verzicht auf eine fundierte Beschreibung von Adsorptions- und Doppelschichtphänomenen. Ohne Berücksichtigung der Struktur der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt kann man Durchtrittsprozessen an Festelektroden kaum ein tieferes Verständnis abgewinnen, nicht einmal unter einem ausschließlich elektroanalytischen Blickwinkel. Kurze Darlegungen des voltammetrischen Verhaltens H- und O-bedeckter Au- und Pt-Elektroden anhand einer (mit einer einzigen Ausnahme) nur bis zum Jahr 1963 nachgeführten Referenzliste genügen hier sicher nicht. Zweifellos hat ein Autor das Recht, das Produkt seiner Feder seinem (naturgemäß begrenzten) Interessengebiet anzupassen; das mindeste, was der Leser verlangen darf, ist jedoch ein stoffkonformer Titel. – Zur textlichen Gestaltung wäre zu bemerken, daß der gelegentlich etwas weitschweifige Plauderton nach Ansicht des Rezensenten die Verständlichkeit nicht unbedingt fördert, selbst wenn er sich leicht und locker liest. Die Figuren sind unsorgfältig gezeichnet. *E. Schmidt*

Optical Rotatory Dispersion of Proteine and other Macromolecules. Von B. Jirgensens. Molekularbiologie, Biochemie und Biophysik, Band 5. XI + 166 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 46,–. – Dieses kurze, prägnante Buch, der 5. Band der ausgezeichneten Reihe «Molekularbiologie, Biochemie und Biophysik» des Springer-Verlags, will den Leser in den Gebrauch spektropolarimetrischer Methoden und ihre Anwendungen in der Molekularbiologie einführen. Der Verfasser hat ein ganz auf die Praxis ausgerichtetes Buch geschrieben, in welchem die Proteine – entsprechend der langjährigen Erfahrung des Verfassers – einen zentralen Platz einnehmen. Nach einer kurzen, geschichtlichen Einleitung werden die Phänomene der optischen Aktivität, der Rotationsdispersion und des Zirkulardichroismus sowie einige Meßinstrumente beschrieben. Es folgen Beschreibungen der entsprechenden Eigenschaften von Aminosäuren, Peptiden, Polyaminosäuren und Proteinen. Spezielle Kapitel werden nichthelikalen Proteinen, Strukturproteinen, Nukleoproteinen und Histonen, Glykotroteinen und Lipoproteinen gewidmet. – Als Einführung und einfaches Nachschlagewerk ist das Buch, nicht zuletzt wegen seines guten Sachverzeichnisses und der vielen Literaturzitate, sehr gut geeignet. Der Rezensent findet es schade, daß nicht (vielleicht auf Kosten des einerseits sehr ausführlichen und andererseits wegen der Beschreibung verschiedener Fabrikmarken leicht obsolet werdenden instrumentellen Kapitels) z. B. im 1. Kapitel anstelle des bloßen Literaturhinweises eine Tabelle von Refraktionsindizes reproduziert und (auf S. 22) nicht etwas näher auf das doch auch praktisch wichtige Kronig-Kramers-Theorem eingegangen wurde. Er möchte aber das Büchlein jedem empfehlen, der sich hauptsächlich praktisch mit der Methode und ihren Anwendungsmöglichkeiten in der Biochemie vertraut machen möchte. *R. Schwyzer*

Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk-Othmer), Vol. 20: *Tetracyclines to Unsaturated Polyesters.* Herausgegeben von A. Standen. 2nd Edition. XIV + 839 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 470 s (Subskriptionspreis 350 s). – Nach erfreulich kurzer Zeit ist auf den 19. Band der Enzyklopädie der vorliegende Band gefolgt. Von medizinischen Produkten behandelt er die Tetracycline, die Schilddrüsenhormone und die Heilmittel gegen Protozoeninfektionen. Wie im 19. Band ist den Schwefel-(Thio)-Verbindungen, den Thiaminen, den Thiazolfarbstoffen, der Thioglykolsäure, den Thiolen, dem Thiophen und den Thiosulfaten reichlich Raum eingeräumt worden. Von den Metallen werden Thallium, Thorium, Zinn und Titan mit ihren wichtigsten Verbindungen besprochen. Die analytischen Methoden sind durch die Thermogravimetrie und die Differential-Thermoanalyse vertreten. Die Thermodynamik und die Thermoelektrizität sind relativ kurz, aber sehr klar dargestellt, was auch für die Kapitel über Ultraschall, die Textilprüfungsmethoden und die Trübungsmessung zutrifft. Von allgemeinem Interesse sind die Angaben über Tabak, das Transportwesen, die Handelsmarken und die Werkzeugmaterialien. Die Gewinnung von Toluol und Terpentin samt ihren Derivaten und Anwendungsgebieten sind nach dem neuesten Stand behandelt. Die Triphenylmethanfarbstoffe hätten wohl zweckmäßiger bei den synthetischen Farbstoffen im 7. Band eingereiht werden sollen. Ebenso hätten die ungesättigten Polyester besser zu den Polyestern in Band 16 gepaßt. Leider sind solche Überschneidungen in einem Sammelwerk wie in dem vorliegenden nicht zu vermeiden. Die Literatur ist meist bis 1968 berücksichtigt. Die Zeichnungen und Tabellen sind wie in den vorgängigen Bänden sehr übersichtlich. Die Enzyklopädie sollte in keiner größeren Bibliothek fehlen und ist als Nachschlagewerk unentbehrlich. *H. Hopff*

Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 11: *Polyesters to Rayons.* Herausgegeben von H. F. Mark, N. G. Gaylord und N. M. Bikales. XIII + 847 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 470 s (Subskriptionspreis 350 s). – Der von 48 Autoren bearbeitete 11. Band der Enzyklopädie behandelt wiederum eine Reihe von wichtigen Polymeren, ihre Herstellungsmethoden und Eigenschaften. Darunter sind besonders die Polyester, Polyäther, die Polyhydrazide, die Polyoxadiazole, Polyimidazole, Polyketone, Polyphenylene, Polyurethane und Polyharnstoffe zu erwähnen. Durch die große Zahl der bekannten Monomeren und Zwischenprodukte waren zahlreiche Überschneidungen leider unvermeidlich, worunter die Einheitlichkeit der Darstellung leidet. So ist z. B. Polyäthylen bei Aethylenpolymers, das Polypropylen bei Propylen Polymers im vorliegenden Band eingereiht, statt unter dem Sammelnamen «Polyolefine» zu erscheinen. Die Polymerisationsverfahren sind etwas zu kurz auf nur 24 Seiten abgehandelt. Die biologisch bedeutenden Polymeren sind durch die Polynukleotide, die Polypeptide und die Proteine vertreten. Bei den Polysacchariden werden nur die Hemicellulosen, Pektine und Pflanzengummis besprochen. Der Cellulose, dem Chitin und dem Glykogen sind besondere Kapitel eingeräumt. Von Darstellungen allgemeinen Inhalts sind die über polymere Halbleiter, über die Popcorn-Polymerisation, die Druckfarbenbindemittel, die strahlungsbeeinflußten Reaktionen und strahlungsresistente Polymere interessant. Das letzte Stichwort «Rayon» ist knapp, aber nach dem neuesten Stand behandelt, die Literatur ist meist bis 1968 berücksichtigt. Die Ausstattung des Werks ist wie bei den früheren Bänden vorzüglich. *H. Hopff*

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Essays in Chemistry, Vol. 1. Herausgegeben von J. N. Bradley, R. D. Gilard und R. F. Hudson. VII + 115 Seiten. Academic Press, London/New York 1970. Broschiert 20 s.

NMR-*Untersuchungen an Komplexverbindungen.* Von H. J. Keller. NMR, Grundlagen und Fortschritte, Vol. 2. Herausgegeben von P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld. III + 88 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Gebunden DM 32,–.

Manual on Radiation Dosimetry. Herausgegeben von N. W. Holm und R. J. Berry. XVI + 450 Seiten. Verlag Dekker, New York 1970. Gebunden $ 24.50.

Photophysics of Aromatic Molecules. Von J. B. Birks. XIV + 704 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 210 s.

Inhalation Carcinogenesis. Proceedings of a Biology Division, Oak Ridge Conference held in Gatlinburg, Tenneessee, 1969. Herausgegeben von M. G. Hanna, P. Nettersheim und J. R. Gilbert. XII + 524 Seiten. U.S. Atomic Energy Commission, Division of Technical Information Extension, Oak Ridge 1970. Paperbound $ 3.00 (Bezugsadresse: Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information, Springfield, Virginia 22151, USA).

Chemische Produkte aus Erdöl. Von A. L. Waddams. Übersetzt durch R. Reinfreid und M. Brunner. 255 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1970. Gebunden SFr. 28.–.

Biologische Zerstörung der makromolekularen Werkstoffe. Von H. H. M. Haldenwanger. Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen, Vol. 15. Herausgegeben von K. Wolf. VIII + 283 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Gebunden DM 58,–.

Organometallic Compounds. Methods of Synthesis, Physical Constants an Chemical Reactions. Edited by M. Dub. Formula Index to the 2nd Edition of Vols. I to III, covering the Literature from 1937to 1964. VII + 343 pages. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Cloth DM 72,–.

Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 7. Von A. Streitwieser und R. W. Taft. VIII + 358 Seiten. Verlag Interscience-Wiley, New York/London 1970. Gebunden 190 s.

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 3., völlig neubearbeitete Auflage. Herausgegeben von W. Foerst. Ergänzungsband: *Neue Verfahren, neue Produkte, wirtschaftliche Entwicklung.* XI + 846 Seiten. Verlag Urban & Schwarzenberg, München/Berlin/Wien 1970. Gebunden DM 198,–.

Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik.* Neue Serie. Herausgegeben von K.-H. Hellwege. Gruppe 3: *Kristall- und Festkörperphysik*, Vol. 4: *Magne-*

tische und andere Eigenschaften von Oxiden und verwandten Verbindungen. XV + 367 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Gebunden DM 218,–.

Symposium on Electronic Phenomena in Chemisorption and Catalysis on Semiconductors, held in Moscow, July 2–4, 1968. Herausgegeben von K. HAUFFE und TH. WOLKENSTEIN. XII + 261 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1969. Kartoniert DM 80,–.

Elements of Protein Synthesis: An Instructional Model. Von TH. P. BENNETT. Verlag Freeman, San Francisco 1970. Anleitung und Modell zusammen 28 s, Anleitung 6 s.

Technische Organische Fluor-Chemie. Von O. SCHERER. Fortschritte der chemischen Forschung, Band 14, Heft 2. Schriftleitung: F. BOSCHKE. 108 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Geheftet DM 34,–.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Terasilgoldgelb R* ist ein neuer Dispersionsfarbstoff für das Färben und Bedrucken von Polyester-Materialien. Die rotstichige Gelbnuance eignet sich ausgezeichnet für Trichromie-Färbeverfahren. Terasilgoldgelb R wird speziell für Teppichmaterialien und andere Texturartikel empfohlen. Neben dem hervorragenden Aufbau- und Egalisiervermögen ist besonders die vorzügliche Lichtechtheit hervorzuheben, welche durch Carrier vom Orthophenyl kaum beeinflußt wird (Nachtrag 4560-4).

® *Terasilrot G* ist ein neuer Dispersionsfarbstoff für das Färben und Bedrucken von Polyester-Materialien. Die reine, neutrale Rotnuance dient als Basis für tiefe Rottöne sowie als Kombinationselement für die Trichromiefärberei. Terasilrot G eignet sich für das Färben von Texturmaterialien, von Teppichen und dank seiner guten Wollreserve für Mischartikel aus Polyester und Wolle. Der neue Farbstoff wird vor allem nach dem Ausziehverfahren mit Carrier oder unter HT-Bedingungen appliziert. Er zeichnet sich durch ein sehr gutes Aufbau- und Egalisiervermögen sowie sehr gute Licht- und Naßechtheiten aus (Nachtrag 4560-6).

® *Terasilrot 5G* ist ein neuer Dispersionsfarbstoff für das Färben und Bedrucken von Polyester-Materialien. Die stark gelbstichige Rotnuance dient vor allem als Basis für tiefe Rot- und Scharlachtöne, Terasilrot 5G eignet sich zum Färben von Polyester-Texturmaterialien, von Teppichen und dank seiner sehr guten Wollreserve für Mischartikel aus Polyester und Wolle. Der neue Farbstoff wird vor allem nach dem Ausziehverfahren mit Carrier oder unter HT-Bedingungen appliziert. Er zeichnet sich durch ein sehr gutes Aufbau- und Egalisiervermögen sowie sehr gute Licht- und Naßechtheiten aus (Nachtrag 4560-5).

® *Deorlinlichtscharlach 2R*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein neuer basischer Farbstoff von reiner, etwas rotstichiger Scharlachnuance für das Färben von Polyacrylnitrilfaserstoffen. Das Produkt entspricht in allen geforderten Echtheiten und Eigenschaften dem Deorlinlicht-Standard und wird in erster Linie auf Hochbausch- und Stapelfasergarnen für Oberbekleidung und Dekorationstextilien eingesetzt. Deorlinlichtscharlach 2R kann mit Deorlinlichtgelb 7GL sowie Deorlinlichtblau RL gut kombiniert werden; von Interesse ist vor allem die Erzielung reiner, lichtechter Orange-, Scharlach- und Rottöne. Der Farbstoff besitzt ein sehr gutes Aufbauvermögen und eignet sich dank der Reservierung von Wollfasern zum Färben entsprechender Mischungen (MK-Nachtrag 4520-20).

® *Drimalan-F-Reaktivfarbstoffe für Wolle*

Drimalan-F-Farbstoffe sind eine Reihe neuer Reaktivfarbstoffe der SANDOZ AG, Basel, zur Herstellung hochnaßechter Färbungen auf Wolle. Die ersten Elemente dieser Farbstoffgamme sind in der Musterkarte 1509/70 illustriert, deren Textteil die Einsatzgebiete und verschiedene Färbeverfahren eingehend beschreibt. Besondere Abschnitte geben Hinweise auf die Farbstoffauswahl, den Einsatz des neuen Egalisiermittels ® Drimagen F, die Nachbehandlung sowie über das Egalisieren und Fixieren. Die Drimalan-F-Farbstoffe zeichnen sich durch hohe Brillanz und vorzügliche Naßechtheiten – speziell die außerordentliche gute Waschechtheit (Mehrfachwäsche), selbst auf schrumpffrei ausgerüsteter Wolle – aus. Sie eignen sich deshalb besonders für Färbungen in mittleren und tiefen Tönen. Die Echtheiten und weitere Eigenschaften der Drimalan-F-Farbstoffe – übersichtlich aufgeteilt in Fabrikations- und Gebrauchsechtheiten – sind im Musterteil der neuen Karte aufgeführt. Die einzelnen Farbstoffe sind als Typfärbung in vier Farbtiefen illustriert; eine Anzahl interessanter Kombinationsmöglichkeiten bilden den Schluß des Illustrationsteils.

® = Registrierte Marke.

® *Cartafen A*

Cartafen A ist ein neues, von SANDOZ AG, Basel, speziell für die Papierindustrie geschaffenes Produkt, das Melierungserscheinungen beim Färben mit hochsubstantiven anionischen Farbstoffen verhindert. Das stickstoffhaltige Kondensationsprodukt besitzt kationischen Charakter und liegt als viskose, wasserhaltige Flüssigkeit, die nicht entflammbar ist, vor. Cartafen A ist lager- und frostbeständig und verträgt sich gut mit Sulfaten, verdünnten Säuren, Alkalien und Hartwasser.

In der Papierfärberei werden normalerweise zwei Typen von Direktfarbstoffen verwendet:

- hochsubstantive Produkte für satte Nuancen und für die kontinuierliche Färbeweise,
- schwach substantive Marken überall dort, wo Melierungsgefahr besteht, wie beispielsweise zum Färben heller Nuancen bei ungenügender Mischung des Papierstoffes.

Dank Cartafen A können die hochsubstantiven anionischen Farbstoffe nun auch für helle Nuancen eingesetzt werden, ohne daß Melierungen entstehen. Seine Handhabung ist äußerst einfach: Das Produkt wird mit dem gut gelösten Granulat- oder dem Flüssig-Farbstoff vermischt und ohne weitere Verdünnung dem Papierstoff zugesetzt. Selbst beim Nachnuancieren in der Maschinenbütte, d. h. wenn der Papierstoff bereits vorgeleimt und vorfixiert ist, kann Cartafen A verwendet werden.

Auch zusammen mit substantiven optischen Aufhellern verhindert Cartafen A ein Melieren, und erhöht dadurch den Weißgrad geringfügig (Nachtrag 4511 zu Musterkarte 1482).

® *Drimarenbrillantgelb X-2GL*

Mit diesem neuen Azofarbstoff erweitert SANDOZ AG, Basel, ihr Sortiment der für das Ausziehfärbeverfahren auf Cellulosefasern geschaffenen Reaktivfarbstoffe. Drimarenbrillantgelb X-2GL ist etwas röter als -brillantgelb X-4GL, gegenüber -gelb X-R aber wesentlich grüner und reiner, so daß es auch nuancenmäßig eine Bereicherung der Drimaren-X-Gamme darstellt.

Färbungen mit Drimarenbrillantgelb X-2GL eignen sich gut für Kunstharzausrüstungen und PVC-Beschichtungen; sie sind weiß ätzbar. Der neue Farbstoff reserviert Polyester- und Acrylfasern vollständig. Streifig färbende Viscose und tote Baumwolle werden gut gedeckt. Zur Verwendung für Gummierartikel kann Drimarenbrillantgelb X-2GL in «Typ Vulco»-Qualität geliefert werden.

Von den durchwegs guten, dem Drimaren-X-Standard entsprechenden Allgemeinechtheiten des neuen Farbstoffes sind vor allem die hohen Naßechtheiten erwähnenswert.

Drimarenbrillantgelb X-2GL wird entweder als Selbstfarbstoff oder kombiniert mit Drimarenbrillantgrün X-3G und/oder -türkis X-2G für brillante und reine Grüntöne empfohlen. Es kann sowohl nach dem Normal- als auch nach dem Migrier- oder «Allin»-Verfahren (beschrieben in der Musterkarte 1484) gefärbt werden (Nachtrag 4525).

® *Leukophor* DNH

Leukophor DNH ist ein speziell für die Waschmittelindustrie entwickelter optischer Aufheller der SANDOZ AG, Basel. Leukophor DNH, ein anionisches Stilbenderivat, wird als Zusatz zu Waschmitteln verwendet und ergibt auf Textilien aus Cellulose- und Polyamidfasern starke und brillante Aufhelleffekte. Neben dem ausgezeichneten Ziehvermögen bei mittleren und hohen Waschtemperaturen und dem guten Akkumuliervermögen bei wiederholtem Waschen ist die dank der besonderen Reinheit des Produktes sehr hohe Sättigungsgrenze zu erwähnen.

Als wichtigste Einsatzgebiete des neuen Produktes sind vor allem neutrale und alkalische Waschmittel auf Basis von Seife und synthetischen anionaktiven Tensiden, beispielsweise Voll-, Vor- und Feinwaschmittel sowie Seifen, zu nennen (Zirkular 7359).

® Foronbrillantscharlach S-RL Granulat

Mit diesem neuen, sehr brillanten Azofarbstoff erweitert die SANDOZ AG, Basel, ihr Sortiment der Dispersionsfarbstoffe zum Färben und Bedrucken von Polyesterfasern.

Eigenschaften: Als typischer Foron-S-Farbstoff hat Foronbrillantscharlach S-RL Granulat eine ausgezeichnete Sublimierechtheit. Es besitzt außerdem sehr gute Licht- und Naßechtheiten, ist reduktions- und hydrolysenbeständig und baut gut auf.

Einsatz: Dank der ausgezeichneten Sublimierechtheit eignet sich der neue Farbstoff vorzüglich für das Thermosolverfahren, sei es für Reinpolyester oder für dessen Anteil in Mischungen mit Baumwolle oder Zellwolle. Die Thermosolkurve verläuft ab 200 bis 205 °C praktisch horizontal, so daß die Betriebssicherheit im üblichen Fixierbereich von 210 °C vorzüglich ist. Zusammen mit ® Drimarenscharlach Z-GL kann der neue Farbstoff auch im ® Drimafon-Z-Verfahren für Thermosolfärbungen auf Polyester/Baumwolle bzw. Zellwolle eingesetzt werden. Er ist außerdem geeignet für das HT- sowie (auf nicht vorfixiertem Polyestermaterial) für das Carrier-Ausziehverfahren. Auf Polyester/Wolle-Mischungen kann er zusammen mit ® Lanasyn- bzw. Lanasynrein-Farbstoffen verwendet werden.

Im Druck läßt sich Foronbrillantscharlach S-RL Granulat entweder durch Thermofixieren oder durch Dämpfen unter Druck fixieren (Musterkartennachträge 4422, 4443 und 4444).

Brillantalizarinwalkgrün 6GL/® Lanasynreingrün 6GL

Mit diesem neuen, einheitlichen Anthrachinon-Farbstoff wird das Sortiment der Säurefarbstoffe für Färbung und Druck auf Wolle und Seide um ein interessantes, sehr brillantes Grün erweitert. Es besitzt durchwegs die den Walkfarbstoffen eigenen, hervorragenden Allgemeinechtheiten und zeichnet sich außerdem durch sehr gute Kombinierbarkeit mit Brillantalizarinwalk- und Lanasynrein-Farbstoffen sowie ein kräftiges Aufbauvermögen aus.

Der neue Farbstoff neigt nicht zu «catalytic fading». Er kann dank seiner guten Löslichkeit aus sehr kurzen Flotten gefärbt werden und eignet sich sowohl für Normal- als auch für Hochtemperaturfärbeverfahren sowie für Space-Dyeing-Methoden. Das neue Grün reserviert Baumwolle, Viscose, Acetat- und Triacetatfasern gut und ist kupfer- und eisenbeständig (Zirkular 1495; Musterkartennachträge 4403 und 4425).

® Foronbrillantviolett S-3RL Granulat

Mit diesem neuen Dispersionsfarbstoff der Azo-Reihe stellt die SANDOZ AG, Basel, das erste Violett ihrer S-Gruppe, also ein hochsublimierechtes Produkt, vor. Dank seiner brillanten Nuance wird es vor allem als Selbstfarbstoff, daneben aber auch als Kombinationselement für Färbungen und Drucke auf Polyesterfasern empfohlen. Es eignet sich ausgezeichnet für Thermosol-Färbungen auf Polyesterfasern und deren Mischgeweben mit Cellulosefasern oder Wolle, für das HT-Färbeverfahren sowie für Carrier-Färbungen auf Polyester/Wolle bei 106 °C. Im Druck kann Foronbrillantviolett S-3RL Granulat sowohl nach der Thermosol- als auch nach der Dämpfmethode angewendet werden.

Seine wichtigsten Eigenschaften sind das gute Aufbauvermögen, die ausgezeichnete *p*H-Stabilität auch im HT-Verfahren, die gute Wollreserve und Dispersionsbeständigkeit in kurzer Flotte und in Druckpasten. Echtheitsmäßig besticht das neue Produkt durch seine hervorragende Sublimierechtheit sowie durch die guten Licht- und Naßechtheiten (Musterkartennachträge 4410, 4441, 4442).

® Nylosanbrillantgrün F-6GL

Dieser neue, einheitliche Säurefarbstoff der Anthrachinonreihe ist mit seiner reinen und sehr brillanten Nuance eine wertvolle Bereicherung des Nylosan-F-Sortimentes zum Färben und Bedrucken von Polyamidfasern. Es zeichnet sich aus durch ein sehr gutes Aufbauvermögen, hohe Sättigungsgrenze, gute Löslichkeit sowie guten Ausgleich materialbedingter Streifigkeiten im ® Sandogen-NH-Verfahren. Nylosanbrillantgrün F-6GL zeigt kein «catalytic fading», ist kupfer- und eisenbeständig und reserviert Baumwolle, Viscose sowie Acetat- und Triacetatfasern gut. Dank seiner guten Flottenstablität bei Raumtemperatur kann es auch für Space-Dyeing-Methoden eingesetzt werden. Außerdem eignet es sich für die kontinuierliche Färbeweise mit Dampffixierung sowie für HT-Färbungen bis 130 °C.

Nylosanbrillantgrün F-6GL besitzt ausgezeichnete Allgemeinechtheiten, die den Spitzenprodukten aus dem Nylosan-F-Sortiment entsprechen.

Das neue Produkt kann als Selbstfarbstoff oder kombiniert mit anderen Nylosan-F-Marken zur Herstellung modischer Grüntöne auf allen Polyamidfasern, insbesondere texturiertem Material, verwendet werden (Musterkartennachtrag 4402).

Temperatur-Indikatoren

Zum Messen, Prüfen und zur Überwachung eignen sich Temperatur-Indikatoren der Firma Szekessy, München, die in ihrer verblüffend einfachen Anwendung wohl kaum noch zu übertreffen sind. Das dünne, fast quadratische Temperatur-Indikatorblättchen, das eine «Rabattmarkengröße» von 5 × 7 mm hat, ist mit der Temperatur des Farbumschlages bedruckt. Die Rückseite ist selbstklebend und mit einem Schutzpapier abgedeckt. Bei der Anwendung wird das Schutzpapier abgezogen und der Indikator auf die vorher gereinigte Meßstelle direkt aufgeklebt.

Auf der Vorderseite ist eine weiße, 2,5 × 5 mm große temperaturempfindliche Fläche in einem Goldrahmen. Sobald die aufgedruckte Ansprechtemperatur erreicht ist, färbt sich die weiße Fläche des Indikators sogleich schwarz und bleibt auch bei Wiederabkühlung schwarz.

Der Goldrahmen und die Ansprechtemperaturangabe sind ein hitzebeständiger Farbendruck.

Diese Temperatur-Indikatoren sind in ihrer Funktion äußerst präzise und daher sehr zuverlässig. So beträgt z.B. der Toleranzbereich nur ± 1 Prozent der Ansprechtemperatur. Lieferbar sind diese temperaturgeeichten Indikatoren für 38 verschiedene Werte zwischen + 41 und + 254 °C (41, 46, 49, 54, 60, 66, 71, 77, 82, 88, 93, 99, 104, 110, 116, 121, 127, 132, 138, 143, 149, 154, 160, 166, 171, 177, 182, 188, 193, 199, 204, 210, 216, 224, 232, 241, 249, 254 °C) als Standardausführung. Auch höhere Temperaturen lassen sich meßtechnisch mit Indikatoren einwandfrei erfassen; die hierfür benötigten Ausführungen sind auf Anfrage ebenfalls lieferbar.

Infolge ihrer kleinen Abmessungen und ihrer schnellen und einfachen Anbringung lassen sich die Indikatoren nahezu überall problemlos einsetzen. Selbst bei schwer zugänglichen Meßstellen bereitet die Anbringung und die Überwachung keine Schwierigkeiten. Ganz besonders sind sie für Temperaturmessungen in der Elektrotechnik (an Halbleitern, Sicherungen, Geräten, Bauteilen), im Maschinenbau (an Gleit- und Wälzlagern, Getriebe- und Motorenteilen, Bremsen), in der Forschung, in der Entwicklung, in der Raktentechnik und im Flugzeugbau geeignet. Interessenten können sich an die Schweizer Vertretung, Oscar Brandenberger, Fröbelstraße 22, 8029 Zürich, wenden.

Erratum

In the paper "The Prototropic Tautomerism of Heteroaromatic Compounds", *Chimia 24* (1970) Fasc. 4, Reference 11 (page 138) has been omitted. It reads:

[11] V. P. ZVOLINSKY, M. E. PERELSON and U. K. SHEINKER, *Dokl. Acad. Nauk.* SSSR *179* (1968) 1137.

Table 6 (page 143) has to be replaced by the following one:

Table 6. Tautomerism of Substituted Pyrroles, Furans and Thiophenes

Ring	Substituted position	Substituent OH	NH_2	SH
Pyrrole	2	C = O[a]	NH_2[b]	–
	3	C = O[c]	–	–
Furan	2	C = O[d]	NHAc[e]	–
	3	C = O[f]	NHAc[e]	–
Thiophene	2	C = O[g]	NH_2[h]	SH[i]
	3	–	NH_2[h]	SH[i]

[a] H. PLIENINGER and M. DECKER, *Liebig's Ann. Chem. 598* (1956) 198.
[b] C. A. GROB and H. UTZINGER, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 1256.
[c] A. TREIBS and A. OHORODNIK, *Liebig's Ann. Chem. 611* (1958) 149.
[d] M. P. CAVA, C. L. WILSON and C. J. WILLIAMS, *J. Amer. Chem. Soc. 10* (1956) 27.
[e] R. KUHN and G. KRUGER, *Chem. Ber. 89* (1956) 1473.
[f] A. HOFMANN, W. v. PHILIPSBORN and C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 1322.
[g] S. GRONOWITZ and R. A. HOFFMAN, *Ark. Kem. 15* (1960) 499.
[h] R. A. HOFFMAN and S. GRONOWITZ, *Ark. Kem. 16* (1961) 515.
[i] S. GRONOWITZ and R. A. HOFFMAN, *Ark. Kem. 15* (1960) 499; R. A. HOFFMAN and S. GRONOWITZ, *Ark. Kem. 16* (1961) 515 and 563; S. GRONOWITZ, P. MOSES and A. B. HÖRNFELDT, *Ark. Kem. 17* (1961) 237.

CHIMIA Volumen 24 Fasc. 7-1970 Pag. 237–280

Probleme der Chemieausbildung an Hochschulen, höheren technischen Lehranstalten und Gymnasien

Neukonzipierung der Ausbildungsziele, der Ausbildungsmethoden und der Lehr- und Studienpläne ist heute das Diskussionsthema Nummer eins auch auf allen Ebenen, auf denen Chemie unterrichtet wird. Der Schweizerische Chemiker-Verband hat deshalb dieses Thema auf das Programm seiner Wintertagung (Zürich, 31. Januar 1970) gesetzt und einen Industriechemiker, zwei Hochschuldozenten, einen Lehrer einer höheren technischen Lehranstalt und einen Gymnasiallehrer zu Vorträgen eingeladen. Die fünf an dieser Tagung gehaltenen Vorträge sind nachstehend abgedruckt.

Ausbildungsprobleme und Berufsanforderungen

Von P. Rhyner und H. H. Bosshard
CIBA AG, Basel

Vorbemerkungen

Das für diese Ausführungen verwendete statistische Material beruht auf einer bei der CIBA durchgeführten Untersuchung. Die Idee zu dieser Umfrage entstand aus privater Initiative und wurde durch Gespräche mit verschiedenen Hochschuldozenten wesentlich gefördert. Es sei hiermit, ohne die einzelnen Herren zu erwähnen, für alle Anregungen der beste Dank ausgesprochen.

Weitere statistische Angaben über Bestand und Bedarf an Chemikern verdanken wir Herrn Dr. A. Krebser vom Schweizerischen Wissenschaftsrat. Sie sind seinem Bericht «Chemiker in der Schweiz, Angebot und Nachfrage» vom November 1969 entnommen. Einige weitere Daten sind Untersuchungen von Herrn Dr. H. Eggenberger der Firma Sandoz zu verdanken.

Einleitung

Der rasche Fortschritt von Wissenschaft und Technik erfordert von seiten der Hochschule, der höheren technischen Lehranstalten und der Mittelschulen ein stetes Anpassen ihrer Ausbildungsprogramme. Die Hochschule hat die schwierige Aufgabe, die Studienprogramme so zu gestalten, daß die Absolventen den beruflichen Anforderungen der Gegenwart und vor allem auch jenen der Zukunft gewachsen sind. Da die Art der Ausbildung für die spätere Berufstätigkeit von außerordentlich großer Bedeutung ist, überrascht es kaum, daß sich auch Industriechemiker im Zuge der Diskussionen über Hochschulreformen mit diesen Problemen auseinandersetzen müssen. Von Dozenten und Studenten werden uns immer wieder die folgenden Fragen gestellt:

- Welches sind die Voraussetzungen für die Berufsausübung des Industriechemikers?
- Welche Ausbildungselemente sind für die verschiedenen Berufsrichtungen in der chemischen Industrie, z. B. für Forschung, Entwicklung, Produktion usw., von besonderer Bedeutung?
- Wie sind die Zukunftsaussichten?
- Welche Art Chemiker werden von der Industrie benötigt, und wie groß ist die Zahl?
- Wird die heutige Chemieausbildung den Anforderungen aus industrieller Sicht noch gerecht?

Diese Fragestellungen haben uns veranlaßt, statistisches Material zu erarbeiten. Damit sollte es möglich werden, die Gewichtung der fachlichen Bildungselemente und damit ihre Bedeutung für die Berufsausübung in den verschiedenen Sektoren der Industrie zu erkennen. Eine für die Erstellung der Berufsbilder des Industriechemikers dringend benötigte Unterlage und – wie wir hoffen – nützliche Information für die Aufstellung neuer Studienprogramme. Aus der Beschäftigung mit diesen Problemen entstanden weitere Fragestellungen und grundsätzliche Überlegungen. Sie führten schließlich zu etwas unkonventionellen Gedanken über einen Strukturwandel der Ausbildung im Chemiestudium.

1. Fachausbildung als Projektion der Berufstätigkeit

Wir versuchten die Bedeutung der im Chemieunterricht vermittelten Fächer für die Tätigkeit am einzelnen Arbeitsplatz als Projektion der Berufstätigkeit zu erfassen und sind dabei wie folgt vorgegangen.

Etwa 300 Chemiker der CIBA wurden gruppenweise, getrennt nach Arbeitsrichtungen, über den Sinn und die Art der Erstellung dieser Unterlagen orientiert. Jeder dieser Chemiker erhielt ein Verzeichnis, in dem die an schweizerischen Hochschulen im Chemiestudium gebotenen Fächer aufgeführt und in den folgenden Gruppen zusammengefaßt wurden:

Anorganische Chemie
Organische Chemie
Technische Chemie
Organisch-technische Chemie
Physikalische Chemie
Physik und Mathematik

Daneben enthielt dieses Verzeichnis weitere Fächer, die normalerweise nicht in den Studienprogrammen für Chemie enthalten sind, deren Besuch für die spätere Tätigkeit in der chemischen Industrie aber nützlich sein könnte. Abb. 1 zeigt die Titel einer Seite des neunseitigen Verzeichnisses, das insgesamt 121 Titel enthält.

Organische Chemie	
Organische Grundvorlesung	Aliphatisch Aromatisch Heterozyklisch Alizyklisch Reaktionsmechanismen
Organische Experimentalchemie	Praktikum in organischer Chemie Analytische Methoden Multiplikative Trennverfahren Chromatographie, Verteilung, Gas-Chromatographie Instrumentalanalyse Synthetische Methoden
Spezielle Kapitel	Theoretische organische Chemie, MO Kohlehydrate, Zucker Chemie der Naturstoffe Synthetische Arzneimittel, Pharmakologie Photochemie Organische Metallkomplexe Neuere organisch-chemische Literatur
Stereochemie	

Abb. 1

Jedes Fach war in seiner Bedeutung für die Erfüllung der beruflichen Aufgabe in der gegenwärtigen Tätigkeit zu beurteilen. Die einzelnen Fächer wurden entsprechend dem persönlichen Urteil der Bewerter mit folgenden Symbolen markiert:

● Besuch des Faches obligatorisch.
◐ Besuch des Faches nicht mehr unerläßlich, aber doch dringend empfohlen.
○ Besuch des Faches freiwillig.
--- Das Fach scheint keine Bedeutung für die gegenwärtige Arbeit zu haben.

Zusätzlich wurde differenziert, ob das Fach im eigenen Studiengang bereits zum Ausbildungsprogramm gehörte (Markierung in schwarzer Farbe) oder ob die Bewertung nur aus der allgemeinen Beurteilung als wichtig empfunden und gewichtet wurde (Markierung in roter Farbe). Zur Auswertung wurde den Symbolen folgendes Gewicht zugeordnet:

● = 3
◐ = 2
○ = 1
— = 0

Die Beurteilung eines Faches aus eigener Studienerfahrung (schwarze Markierung) hat mehr Bedeutung und wurde deshalb doppelt gezählt. Für diese Untersuchungen wurden etwa 300 Chemiker angesprochen, wovon 220 aktiv und freiwillig an der Erhebung teilnahmen (Forschungsabteilungen je etwa 20 bis 30, übrige Abteilungen je etwa 10 bis 20 Chemiker). Die Bewertung der ausgefüllten Bogen wurde nach folgenden Arbeitsrichtungen getrennt erfaßt:

Forschung:	Farben TAP (Textilapplikationsprodukte) Pharma Kunststoffe Agrarchemie
Entwicklung:	Farben TAP Pharma Kunststoffe
Betrieb:	Farben Pharma

ZFA (Zentrale für Applikationstechnik): –
Analytische Abteilung: –
Patentabteilung: –
Literaturabteilung: –

Das Ergebnis der Auswertung wurde schließlich in Form farbiger Balken auf transparenten Folien ausgedrückt, wodurch der Vergleich verschiedener Gebiete erleichtert wird. Ein Beispiel einer solchen Darstellung zeigt Abb. 2. Die Fächer wurden außerdem nach ihrer Bewertungshöhe in Gruppen zusammengefaßt und mit den ursprünglichen Symbolen charakterisiert. Die Wertbereiche sind

2,5 bis 3 = ●
1,5 bis 2,5 = ◑
0,9 bis 1,5 = ○
0 bis 0,9 = —

Die so symbolisierten Wertgruppen sind auf den folgenden Bildern dargestellt (Abb. 3a, 3b, 3c).

Die gesamten Unterlagen sind in Ringheftform zusammengefaßt und stehen interessierten Stellen, soweit möglich, zur Verfügung. Eine eingehende Besprechung und Deutung dieser statistischen Unterlagen ist im Rahmen dieser Ausführungen nicht möglich. Es sollen lediglich einige eindeutig gemeinsame Bildungselemente und diesbezügliche Fachelemente, die aus diesen Darstellungen resultieren, betrachtet sowie einige unserer Überlegungen dargelegt werden (Abb. 4).

In dieser Darstellung sind die großen Fachrichtungen «Forschung», «Entwicklung», «Betrieb», «ZFA» (Zentrale für Applikationstechnik), «Analytik», «Patent» und «Literatur» zusammengefaßt. Es ist

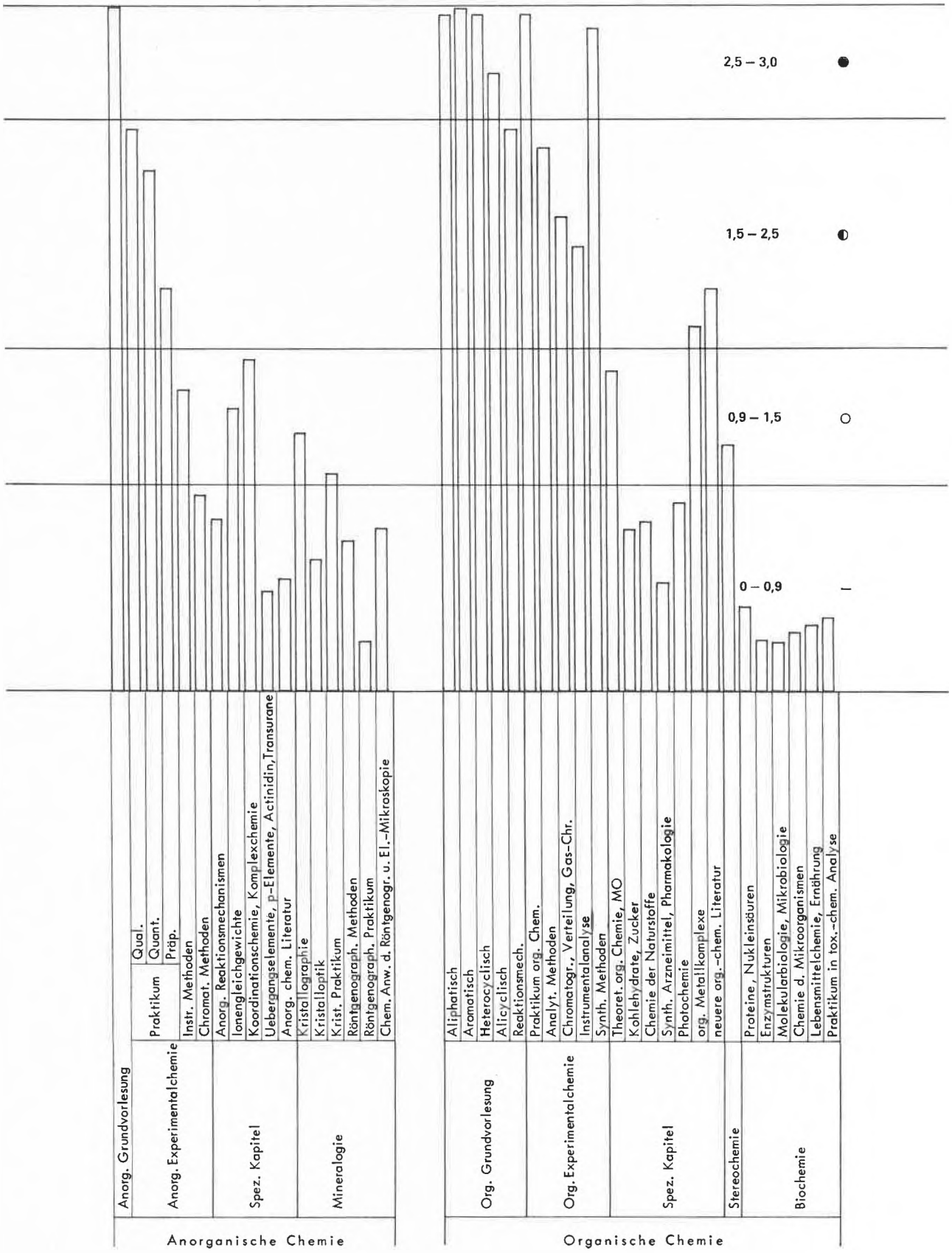

2,5 – 3,0
1,5 – 2,5
0,9 – 1,5
0 – 0,9
–
Anorganische Chemie
Anorg. Grundvorlesung
Anorg. Experimentalchemie
Praktikum
Qual.
Quant.
Präp.
Instr. Methoden
Chromat. Methoden
Spez. Kapitel
Anorg. Reaktionsmechanismen
Ionengleichgewichte
Koordinationschemie, Komplexchemie
Uebergangselemente, p-Elemente, Actinidin, Transurane
Anorg. chem. Literatur
Mineralogie
Kristallographie
Kristalloptik
Krist. Praktikum
Röntgenograph. Methoden
Röntgenograph. Praktikum
Chem. Anw. d. Röntgenogr. u. El.-Mikroskopie
Organische Chemie
Org. Grundvorlesung
Aliphatisch
Aromatisch
Heterocyclisch
Alicyclisch
Reaktionsmech.
Org. Experimentalchemie
Praktikum org. Chem.
Analyt. Methoden
Chromatogr., Verteilung, Gas-Chr.
Instrumentalanalyse
Synth. Methoden
Spez. Kapitel
Theoret. org. Chemie, MO
Kohlehydrate, Zucker
Chemie der Naturstoffe
Synth. Arzneimittel, Pharmakologie
Photochemie
org. Metallkomplexe
neuere org.-chem. Literatur
Stereochemie
Biochemie
Proteine, Nukleinsäuren
Enzymstrukturen
Molekularbiologie, Mikrobiologie
Chemie d. Mikroorganismen
Lebensmittelchemie, Ernährung
Praktikum in tox.-chem. Analyse

Abb. 2

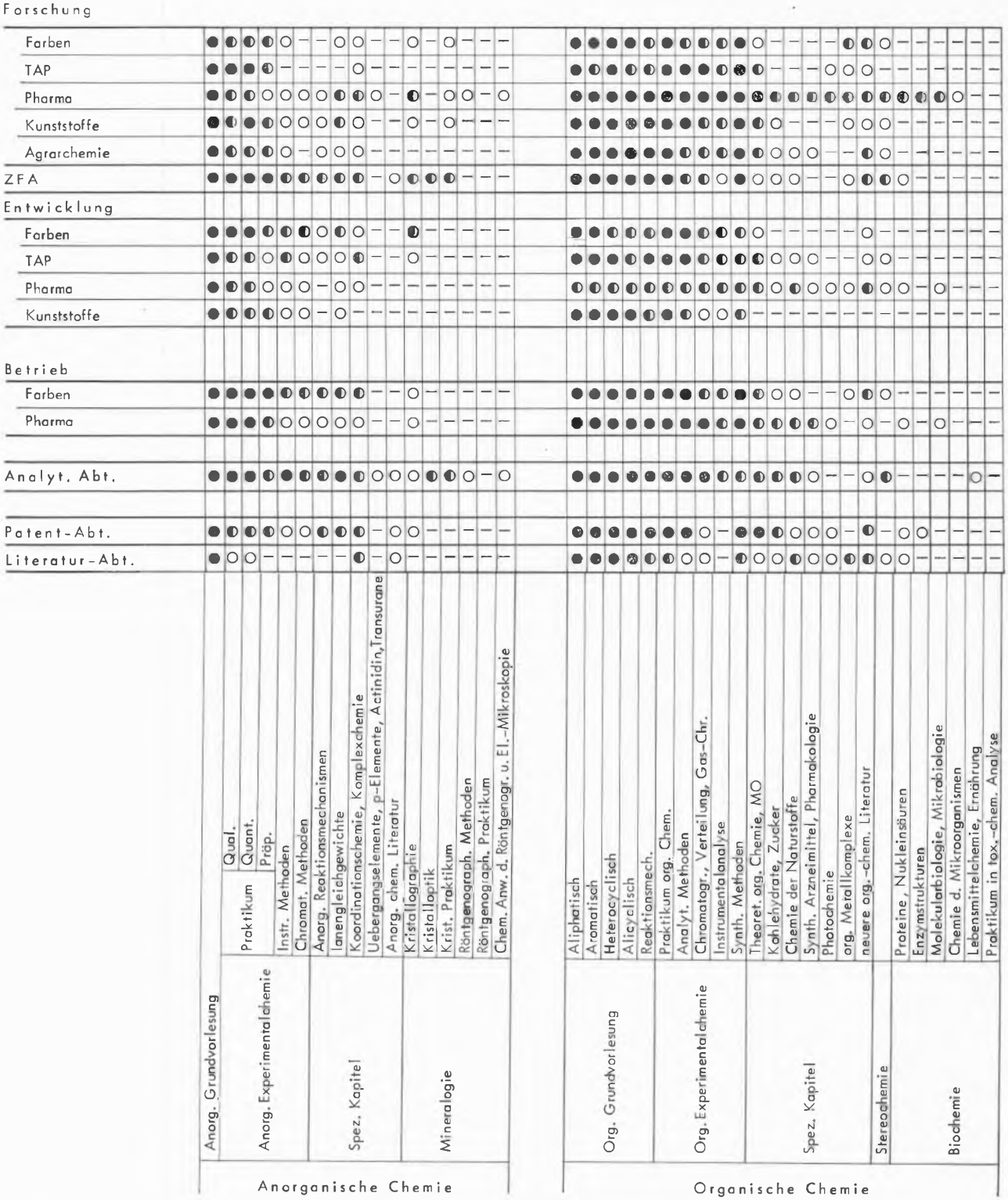


Abb. 3a

sicher leicht verständlich, daß in der Rubrik «Forschung» die Fächer der organischen Chemie stark betont sind, während die «Entwicklung» diesem Gebiet weniger Gewicht gibt, dafür von der organischen Technologie mehr Wissen verlangt und im Gebiet «Betrieb» die Betonung der technischen Fächer besonders hervortritt. Die Gruppen «ZFA» sowie «Analytik» zeigen eine deutliche Betonung der physikalischen Chemie, was ebenfalls einleuchtend ist, wenn man die vorwiegend messende Tätigkeit in diesen Arbeitsgruppen bedenkt. Bei der «Patentabteilung» ist deutlich zu erkennen, daß neben dem Bedürfnis, möglichst breites Verständnis für

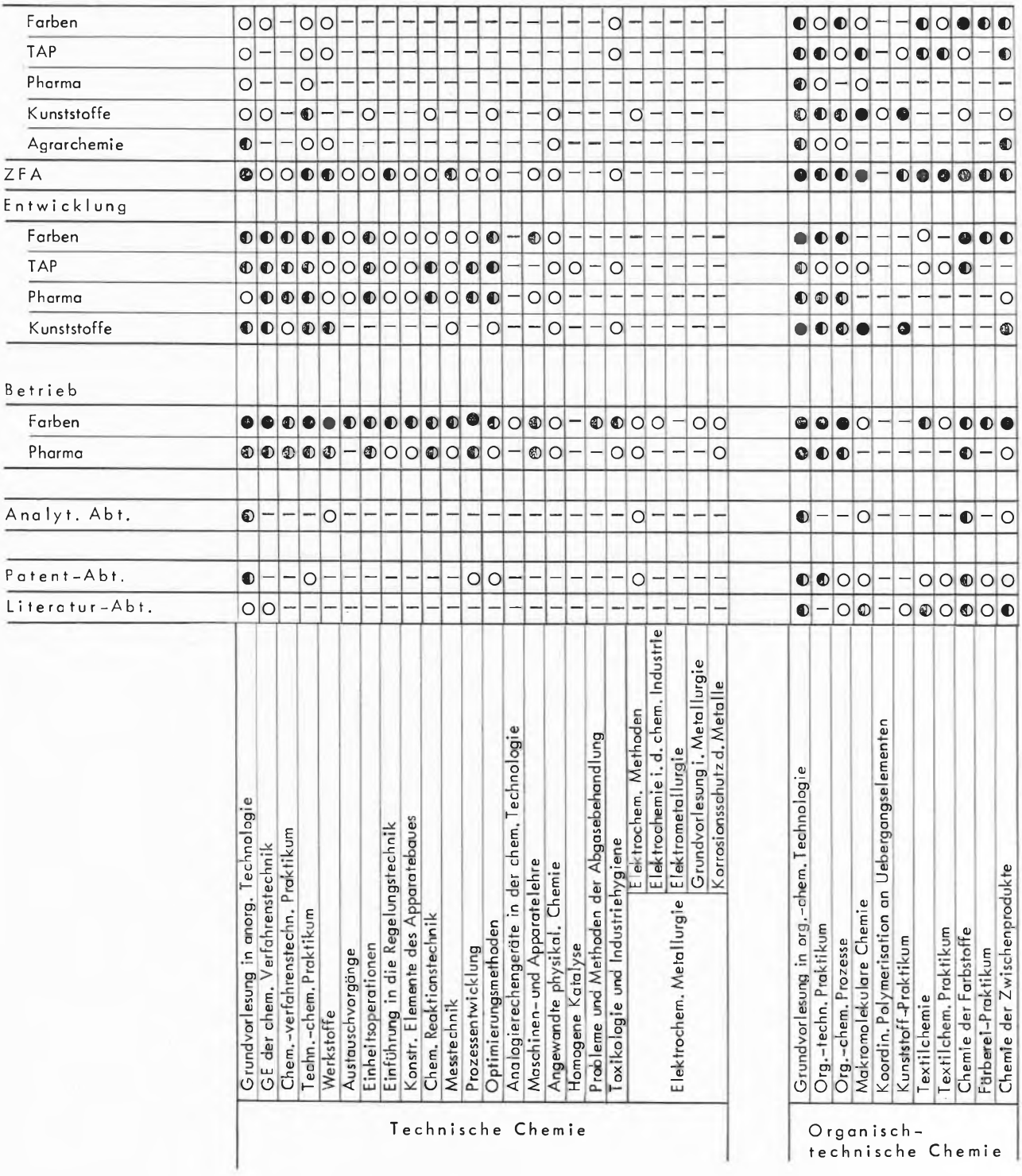


Abb. 3b

die synthetisch-organische Chemie zu haben, anderseits Kenntnisse in analytischen Methoden einen gewichtigen Faktor darstellen. Die Betonung der theoretischen organischen Chemie ist in diesem Bereich ebenfalls einleuchtend, ist doch für die Abrundung eines Patentes ohne experimentelle Unterlagen sehr oft gründliche theoretische Kenntnis der Chemie eine wesentliche Voraussetzung. Beim Literatur- und Patentchemiker besteht eindeutig das Bedürfnis nach einer Ausbildung im Patentrecht, einem Fach, das in Chemiestudiengängen bis jetzt nicht enthalten ist. Die gemeinsamen Bildungselemente der praktisch tätigen Richtungen beschränken

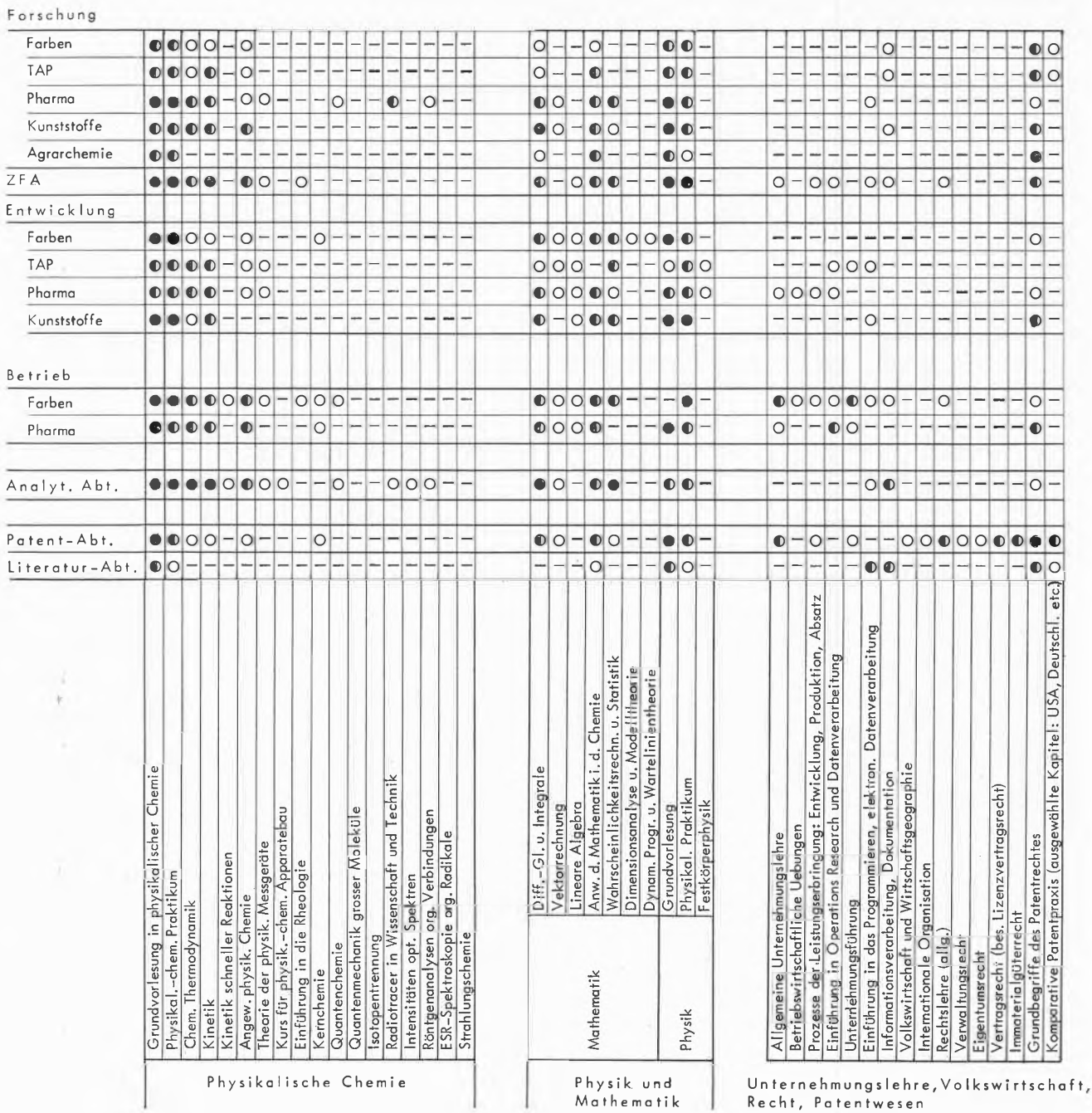
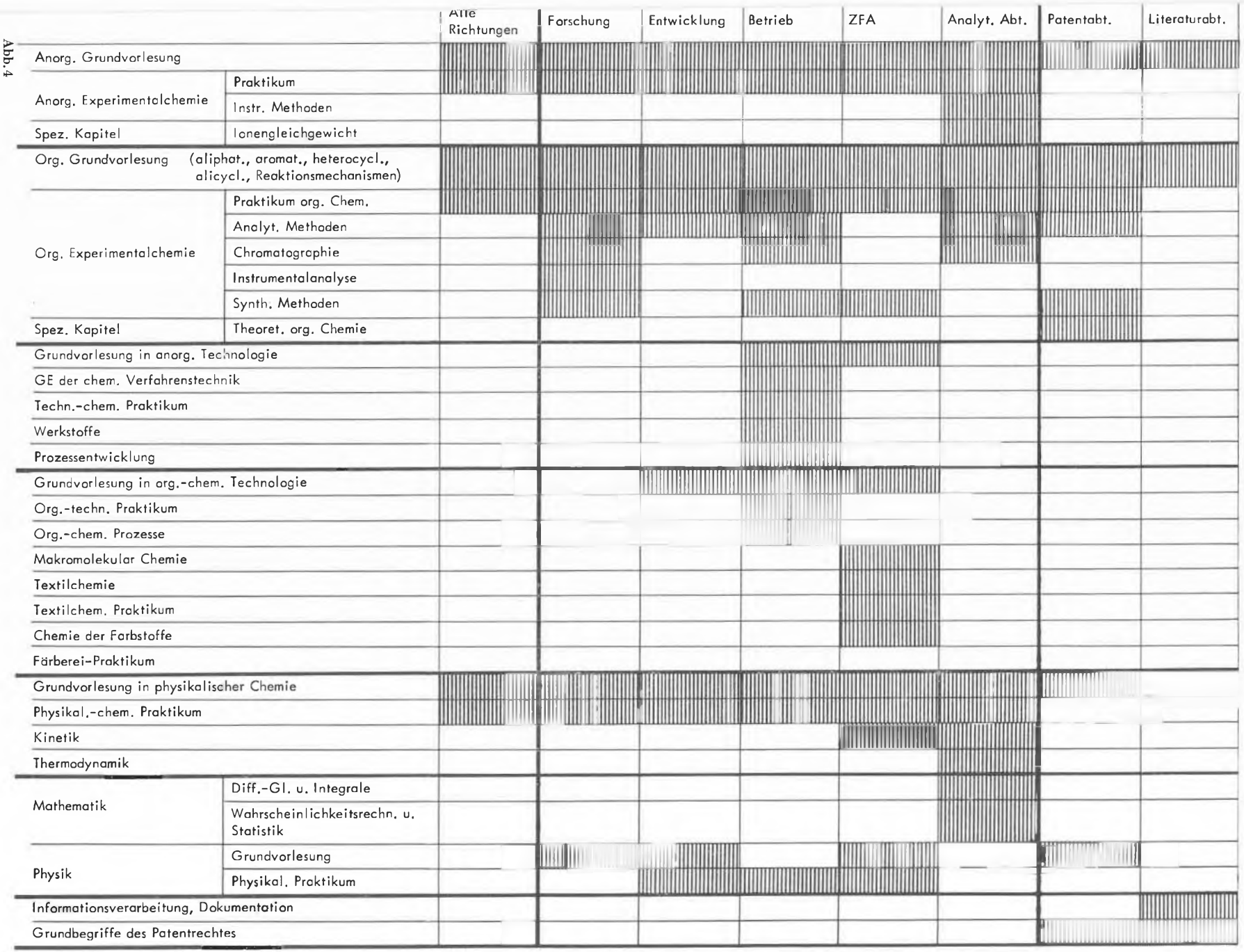


Abb. 3c

sich auf die Hauptfächer anorganische Chemie, organische Chemie und physikalische Chemie.

Bemerkenswert ist die relativ niedrige Bewertung der mathematischen Fächer. Das darf aber nicht dazu verleiten, anzunehmen, daß Mathematik im Chemiestudiengang ohne Bedeutung wäre. Es muß hier in Erinnerung gerufen werden, daß das statistische Material eine Projektion der momentanen Berufsausübung und des dazu notwendigen Fachwissens darstellt. Viele Bildungselemente werden uns bei der Berufsausübung nicht direkt bewußt, oder die zukünftigen Anforderungen sind nur unvollständig bekannt. Diese Unterlagen sind deshalb mit Sorgfalt zu interpretieren. Wir hoffen aber trotzdem, daß sie für die mit der Aufstellung neuer Studienpläne und Studienreformen beauftragten Herren an der Hochschule ein zweckmäßiges Informationsmaterial darstellen.

Abb. 4


Alle Richtungen
Forschung
Entwicklung
Betrieb
ZFA
Analyt. Abt.
Patentabt.
Literaturabt.
Anorg. Grundvorlesung
Anorg. Experimentalchemie
Praktikum
Instr. Methoden
Spez. Kapitel
Ionengleichgewicht
Org. Grundvorlesung (aliphat., aromat., heterocycl., alicycl., Reaktionsmechanismen)
Org. Experimentalchemie
Praktikum org. Chem.
Analyt. Methoden
Chromatographie
Instrumentalanalyse
Synth. Methoden
Spez. Kapitel
Theoret. org. Chemie
Grundvorlesung in anorg. Technologie
GE der chem. Verfahrenstechnik
Techn.-chem. Praktikum
Werkstoffe
Prozessentwicklung
Grundvorlesung in org.-chem. Technologie
Org.-techn. Praktikum
Org.-chem. Prozesse
Makromolekular Chemie
Textilchemie
Textilchem. Praktikum
Chemie der Farbstoffe
Färberei-Praktikum
Grundvorlesung in physikalischer Chemie
Physikal.-chem. Praktikum
Kinetik
Thermodynamik
Mathematik
Diff.-Gl. u. Integrale
Wahrscheinlichkeitsrechn. u. Statistik
Physik
Grundvorlesung
Physikal. Praktikum
Informationsverarbeitung, Dokumentation
Grundbegriffe des Patentrechtes

2. Bedarfsstrukturen

(Untersuchungen von Dr. A. KREBSER)

Im Anschluß an diese qualitative Betrachtung über die Fachausbildung, wie sie aus dieser Analyse hervorgeht, möchten wir noch auf einige quantitative Unterlagen über die Chemiker-Bedarfsstrukturen gemäß den Unterlagen von Herrn Dr. A. KREBSER kurz eingehen. Es ist sicher nicht zu übersehen, daß das Wissen um die Ausbildung und den Nachwuchsbedarf auf dem Gebiete der Chemie auch auf den zahlenmäßigen Nachwuchs Einfluß ausübt. Betrachtet man die Entwicklung der Studienanfänger an allen schweizerischen Hochschulen, so zeigt sich, daß die Zahl der Studierenden jährlich um etwa 10 bis 12% zunimmt. Diese Zuwachsrate trifft auch auf die Chemiestudierenden zu (Tabelle 1).

Tabelle 1

Jahr	Studienanfänger in Chemie an allen Hochschulen		
	Schweizer	Ausländer	Gesamt
1965/66	217	85 = 28%	302
1966/67	234	92 = 28%	326
1967/68	224	70 = 24%	294
1968/69	265	86 = 24%	351

Mit 350 Eintritten im Jahr 1968/69 ist die heutige Aufnahmekapazität der Chemie-Institute unserer Hochschulen bereits annähernd erreicht. Bis 1975 werden sukzessive durch Ausbau weitere 210 Arbeitsplätze geschaffen werden. Damit wird sich aber die Zahl der Absolventen in Chemie bis 1978 kaum wesentlich ändern. Aussagekräftiger bezüglich Chemieabsolventen ist die Zahl der Doktorpromotionen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Gesamte Doktorpromotionen in der Chemie 1958 bis 1968

Jahr	Schweizer	Ausländer	Gesamt
1958	72	32	104
1959	76	28	104
1960	78	35	113
1961	59	21	80
1962	60	31	91
1963	66	30	96
1964	95	44	139
1965	78	41	119
1966	64	26	90
1967	88	34	122
1968	76	23	99
1958–1968	812	345	1157

Daraus geht hervor, daß in den letzten zehn Jahren jährlich durchschnittlich 100 Chemiker doktorierten. Davon waren etwa 29% Ausländer. Da der Studienabschluß bei uns mehrheitlich mit dem Doktorat erfolgt – nur etwa 30 bis 40 schließen pro Jahr mit dem Diplom oder Lizenziat ab und zählen zum größten Teil zu den Ausländern, die auch wieder in das Ausland zurückkehren –, war das Angebot an Hochschulchemikern bisher bemerkenswert konstant. Die Statistik ergibt, daß 1960 rund 3200 Chemiker in der Schweiz tätig waren mit einem Anteil von 50% Ausländern. 1969 ergab die Erhebung einen Bestand von etwa 4400 Chemikern, für 1974 lautet die Bedarfsprognose auf 6000 und 1979 sogar auf 7700 Chemiker. Dies bedeutet, daß für die nächste Zukunft ein Bedarf von 450 bis 470 Chemieabsolventen pro Jahr besteht. Diese Zahlen belegen den enormen Nachwuchsbedarf. Wenn man bedenkt, daß gegenwärtig jährlich nur etwa 100 Chemiker in der Schweiz promovieren, wird die ernste Besorgnis der chemischen Industrie bezüglich Chemikernachwuchs sehr verständlich. In den letzten Jahren mußte der Bedarf zu etwa zwei Drittel mit Ausländern gedeckt werden.

Wir glauben, mit den dargelegten Untersuchungen geeignete Unterlagen geschaffen zu haben, um auf die eingangs erwähnten Fragen aus Dozenten- und Studentenkreisen verläßliche Antworten geben zu können. Mit den Bedarfszahlen haben wir gleichzeitig gezeigt, daß denkbar günstige Aussichten für die Berufsausübung des Chemikers in der Schweiz vorhanden sind. Es ist weit mehr das Problem: Wie kann der dringend benötigte Nachwuchs herangebildet werden, insbesondere wenn man berücksichtigt, was im Bericht LABHARDT 1964 über die Überbelastung der Dozenten, Mangel an Mitarbeitern und Assistenten sowie die unbefriedigenden räumlichen Verhältnisse an den Hochschulen gesagt wurde.

3. Gedanken zur Berufsausbildung

Der akademische Nachwuchs kann in der Schweiz nicht reglementiert und durch Beschränkung der Studentenzahl in einzelnen Gebieten gesteuert werden. Trotzdem sollte im nationalen Interesse die Mobilisation der akademisch Bildungsfähigen erfolgen und die für unser Land besonders wichtigen akademischen Berufsrichtungen herauskristallisiert werden. Eine Möglichkeit in dieser Richtung sehen wir in einer Aktion, welche von Hochschule, Industrie und Bund gemeinsam unternommen werden müßte und in großen Zügen u. a. folgende Schritte erfordern würde:

- Erfassung der in der Schweiz tätigen Chemiker nach Berufsaktivität.
- Erstellen von Bedarfszahlen und Trends.
- Ausrichtung der Ausbildung nach dem Baukastenprinzip.
- Erstellen von Berufsbildern bezüglich
  Berufsanforderungen,
  Bildungsweg,
  Berufsaktivität,
  Existenzaussichten.
- Propädeutische Ausbildungsstufen.
- Vademecum über Voraussetzungen, Werdegang und Zukunft des Chemikers.

- Terminierte Zeit für die Dissertation.
- Postdoc-Studien mit Abschlußausweis analog FMH in der Medizin.

Die Chemieausbildung nach dem Baukastenprinzip würde ungefähr folgende Gestalt zeigen:

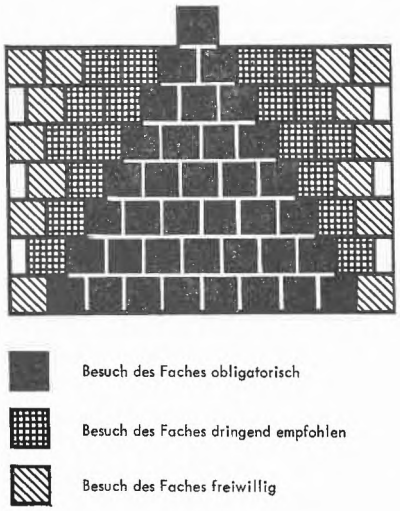


Abb. 5

Das Studium wäre zusammengesetzt aus drei Kategorien von Fächern. Diese Kategorien würden dem entsprechen, was bei der statistischen Erhebung hervorging, nämlich Pflichtfächer, dringend empfohlene Fächer und Freifächer. In den ersten Semestern würden die obligatorischen Fächer praktisch den ganzen Studienplan ausfüllen. In den oberen Semestern würde der Anteil der Pflichtfächer immer kleiner, dafür wäre immer mehr Zeit zur Verfügung für die für bestimmte Berufsrichtungen empfohlenen Fächer und für die Freifächer. Die Studienpläne für das Chemiestudium an der ETH gehen zum Teil bereits in dieser Richtung. Dieses Prinzip und die Aufstellung von Bildungsleitlinien, analog den propädeutischen Stufen der Mediziner, würde eine wesentlich größere Flexibilität bezüglich Ausbildung und Erfassung der unterschiedlichen Begabung der Studierenden ermöglichen. So gibt es z. B. heute, trotz zunehmendem Bedarf, noch keine Möglichkeit, Chemikern für die Literatur- oder Patentabteilungen die zweckmäßigste Ausbildung zu vermitteln. Was zwar nicht erstaunlich ist, wenn man bedenkt, daß es keine eigentliche Ausbildungsrichtung für den Analytiker gibt. Ähnlich ist es mit Chemikern für die im Bereich der Computer gelegenen Aufgaben. Das abteilungsmäßige Denken, das Grundausbildungen fixiert, die im allgemeinen bald revisionsbedürftig werden, würde dadurch umgangen. Ferner bestünde eher die Möglichkeit des Hochschulwechsels auf verschiedenen propädeutischen Stufen, ohne Gleichschaltung der Hochschulen. In erster Linie würde aber eine bessere Entfaltungsmöglichkeit entstehen, die den unterschiedlichen Begabungen und Interessen angepaßt wäre, ohne daß dabei eine solide Basis verlorengehen würde. Wie aus den statistischen Untersuchungen hervorgeht, sind nicht für alle Richtungen der beruflichen Tätigkeit die gleichen Fächer von entscheidender Bedeutung. Durch die Möglichkeit einer frühzeitigen Betonung gewisser Bildungselemente und die Wahlmöglichkeit durch den Studenten und damit Berücksichtigung seiner Interessen würde die Ausbildung gefördert und die Möglichkeit für den Übertritt in die Industrie mit Diplomabschluß oder Aufbaustudium in anderer Richtung verbessert. Es ist unbestritten, daß die Doktorarbeit eine wertvolle zusätzliche Ausbildungsphase darstellt, sie ist aber für die erfolgreiche Tätigkeit des Chemikers keine *conditio sine qua non*. Das Doktorat ist aber zum Standesbegriff geworden, und diese sozialpsychologischen Faktoren sind nicht zu übersehen. Das führt dazu, daß heute auch an Forschungsarbeit nicht interessierte und entsprechend auch nicht qualifizierte Studenten eine Dissertation von 5 bis 7 Semestern ausführen müssen, wenn sie nicht mit dem Odium der mangelnden Qualifikation behaftet die Hochschule als Diplomchemiker oder Lizenziaten verlassen wollen. Beobachtungen an der ETH haben gezeigt, daß nur 5 bis maximal 20% der Absolventen sich wirklich als Forscher auszeichnen. Somit sind etwa 80% der Forschungslaboratorien an Hochschulen mit zwar qualifizierten, aber nicht an der Forschung interessierten bzw. dafür prädestinierten Doktoranden belegt. Wäre es unter diesen Umständen nicht sinnvoller, einen ähnlichen Weg wie den der Mediziner zu beschreiten? Wir möchten deshalb folgende Gedanken zur Diskussion stellen:

1. Im Prinzip soll der Abschluß mit dem Doktorat empfohlen werden.
2. Die Dissertation soll terminiert werden auf 3 Semester inkl. Diplomarbeit. – Damit würde der für alle Absolventen sehr wünschenswerte zusätzliche Ausbildungsteil vermittelt. Der nicht an der Forschung interessierte Chemiker würde dann durchschnittlich um zwei Jahre früher als jetzt in das Berufsleben eintreten.
3. Für den an der Forschung oder einer Hochschullaufbahn interessierten Absolventen wäre an das Doktorat ein Postdoc-Studium mit entsprechender wissenschaftlicher Tätigkeit anzuschließen und könnte zwei bis mehr Jahre umfassen. Diese zusätzliche Ausbildung wäre mit einem Abschlußausweis zu krönen. In Analogie zum FMH der Medizin könnte z. B. der FCH in einem speziellen Gebiet der Chemie verliehen werden.

Wieviel von diesen Gedanken realisierbar wäre, vermögen wir nicht zu beurteilen. Wir sind aber überzeugt, daß ein guter Studienführer, propädeutische Stufen, Ausbildungsprogramm nach dem Baukastenprinzip und damit größere Freiheit in der Ausbildung nach Begabung, terminierte Doktorarbeit von 3 Semestern inkl. Diplom und Postdoc-Studium mit Abschlußausweis Möglichkeiten zur Lösung von Ausbildungsproblemen in der Chemie darstellen.

Probleme der Chemieausbildung an der Hochschule

Von André S. Dreiding
Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Wir sind den Organisatoren und dem Schweizerischen Chemiker-Verband zu Dank verpflichtet, daß sie das Thema «Probleme der Chemieausbildung» für diese Tagung gewählt haben, denn hier bietet sich die Gelegenheit, einem gewissen Unbehagen Ausdruck zu geben und diesbezüglich Analysen und Vorschläge der öffentlichen Kritik zu unterbreiten. Sicher gäbe es über die Ausbildung der Chemiker in den vergangenen Jahrzehnten viel Positives zu sagen, ist doch diese Periode ganz besonders durch die schöpferische Kraft der Chemie geprägt worden. Trotz der Versuchung, uns die Lorbeeren der Vergangenheit aufzusetzen, wollen wir – im Sinne dieser Tagung – den *Problemen* den Vorrang geben.

In den letzten Jahren wurde ein Teil unserer Gesellschaft, insbesondere die Jugend, von einer Unrast befallen, welche sich plötzlich gegen etablierte Institutionen auflehnte und viel «Selbstverständliches» in Frage stellte. Zunächst stand man diesem unerwarteten und in seiner Intensität seit langem nicht mehr gekannten Unbehagen ratlos gegenüber. Ist es da erstaunlich, wenn man die sorglose Selbstgefälligkeit der letzten Jahrzehnte abzulegen versucht, Fehlschaltungen in Betracht zieht und sich nach möglichen Reformen umsieht? Die Tonart der Vorträge, welche wir heute gehört haben, das Resultat von manchen Gesprächen und Tagungen im In- und im Ausland und auf internationaler Ebene, sowie die Essenz vieler Publikationen zeugen von einer echten Sorge um die Zukunft der Chemie. Einige sagen, wir hätten schon zu viel über solche Probleme gehört und man solle sich besser mit chemischen Aufgaben befassen. Es ist verständlich, wenn ein Schuster lieber bei seinem Leisten bleiben möchte; aber gerade deshalb müssen wir jenen dankbar sein, welche Probleme frühzeitig, wenn vielleicht vorerst noch vage, erkennen und nach Lösungen suchen, bevor es zu spät ist; ja man muß sogar sagen, daß es für die Vitalität eines Wissenschaftszweiges ein gutes Zeichen ist, wenn er sich um seine eigene Zukunft noch rechtzeitig Sorgen machen kann.

Die angetönten Probleme sind vielschichtig und kompliziert. Wir wollen versuchen, sie etwas auseinanderzuhalten. Entsprechend meinem Aufgabenbereich an dieser Tagung, möchte ich das Hauptgewicht meiner Ausführungen auf Probleme der Chemieausbildung an den Hochschulen legen. Ich stütze mich dabei auf das Resultat zahlloser Gespräche während der letzten zwei Jahre in einer Kommission für den Chemieunterricht an der Universität Zürich[1] und einer Arbeitsgruppe der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, an der Vertreter aller schweizerischen Hochschulen anwesend waren[2]. Einleitend muß ich zunächst vier allgemeine Themen kurz erwähnen, denn sie beeinflussen zweifellos das Hauptthema.

[1] Die Mitglieder dieser Kommission sind die Professoren G. Wagnière, W. v. Philipsborn, H. Werner, H. Fischer und Dr. W. Ludwig.

Allgemeines

Krise der Wissenschaften: Vielerorts vermutet man, daß die Wissenschaften auf eine Krise lossteuern oder vielleicht schon darin stecken. Die Indizien dafür sind, daß die Technisierung der Gesellschaft den Menschen zu beherrschen droht, anstatt ihm zu dienen, und daß man geneigt ist, die technisierbaren wissenschaftlichen Errungenschaften, ja sogar die schöpferischen Wissenschafter selbst dafür verantwortlich zu machen. Es wird verlangt, daß der Wissenschafter so ausgebildet werde, daß er die gesellschaftlichen Implikationen seiner Arbeit beurteilen kann. Das Dilemma zwischen dieser vom ethischen Standpunkt nicht uneinleuchtenden Anschauung einerseits und dem bewährten Prinzip der wertfreien wissenschaftlichen Neugier als Gewähr für Fortschritt andererseits kennzeichnet die heutige Zeit. Wenn wir an die durch die Wissenschaft geschaffenen Zerstörungsmittel, an die Verschmutzung der Natur, an die mögliche Störung des biologischen Gleichgewichtes denken, dürfen wir da die Verantwortung einfach ganz von uns weisen? Sind wir es dem «Image» der Chemie nicht schuldig, uns darüber Gedanken zu machen?

Wandlung der chemischen Forschung: Die chemischen Modellvorstellungen und Methoden werden immer mehr zur Lösung von «externen» Problemen, d.h. Problemen anderer Disziplinen (z.B. Biologie, Industrie oder Medizin), herangezogen, während für die Lösung der «internen» Probleme der Chemie eine physikalische oder mathematische Ausbildung notwendig ist. Viele der heute wichtigen Probleme der Grundlagenforschung bewegen sich am Rande der Chemie und überlappen mit anderen Disziplinen. Weiterhin sind in den letzten Jahren viele neue Methoden in die Chemie eingeführt worden, so daß dort Resultate schneller erreichbar sind. Beide Faktoren erschweren eine Voraussage über die Zahl der benötigten Chemiker und über die Art der erwünschten Ausbildung. Von den Hochschuldozenten wird hier eine fast visionäre Fähigkeit erwartet, zukunftsgerichtete Pläne zu schmieden und Maßnahmen zu ergreifen, deren wissenschaftliche und volkswirtschaftliche Bedeutung erst viel später beurteilt werden kann.

[2] Organisiert und unter Leitung von Professor H. Dahn.

Steigende Nachfrage nach wissenschaftlich ausgebildetem Personal: Die fortschreitende Technisierung unserer Gesellschaft fordert immer mehr hochausgebildete Arbeitskräfte. Die Frage stellt sich nun, ob dieser wachsende Zustrom zu den höheren Ausbildungsstätten von den Universitäten oder von den Technika oder anderen Berufsschulen absorbiert werden soll. In fast allen Ländern wird mindestens ein Teil des Zuwachses in die Hochschulen geschleust. Dies vielleicht deshalb, weil die Hochschulen vielseitiger sind und deshalb leichter neue Spezialausbildungen offerieren können, und insbesondere, weil sie gewöhnlich bereit sind, den Zuwachs aufzunehmen. Dabei zeigt sich aber, daß der althergebrachte Charakter der Hochschule verändert wird und daß ihre Organisation in mancher Hinsicht dieser Veränderung noch nicht gewachsen ist. Es fehlt am Kontakt zwischen den Studenten und den Dozenten, und die Einstellung zum Studium nimmt andere Formen an; das Studium ist heute fast überall keine Luxusaktivität mehr. Diese Probleme werden den Hochschulen noch für einige Zeit zu schaffen geben; es ist eine Situation, welche wohl kaum zu vermeiden ist, obschon diejenigen, die den alten Stil der Hochschule erhalten möchten, eine Neugestaltung und einen sehr viel stärkeren Ausbau der Berufsschulen befürworten.

Krise der Hochschulen: Besonders die Hochschule ist das Objekt heftiger Kritik geworden. Bestimmte organisatorische Aspekte der akademischen Lehrstruktur haben sich für einige Aufgaben als ungenügend erwiesen. Auch wird die gewichtige Rolle der überliefernden Autorität in der Erziehung in Frage gestellt. Die Lernenden trauen sich zu, zusammen mit den Lehrenden an ihrer eigenen Erziehung verantwortlich und aktiv mitzuwirken. Eine Neuverteilung der Verantwortung ist manchmal mit schmerzhaften Wehen und Mißverständnissen verbunden. Versuche, die Kritik global als unverantwortlich, zerstörerisch, vom Ausland inspiriert abzutun, müssen zu einem Abbruch des Dialogs an den Hochschulen führen, denn die Mittel des automatischen Informationsflusses, des Meinungsaustausches sind meistens noch sehr ungenügend. Es besteht dann die Gefahr einer Radikalisierung mit der Tendenz zu extremen Lösungen, welche u.a. auch die Einheit von Lehre und Forschung zerstören können, ein Aspekt, der die Chemie ganz besonders treffen würde.

Chemieausbildung

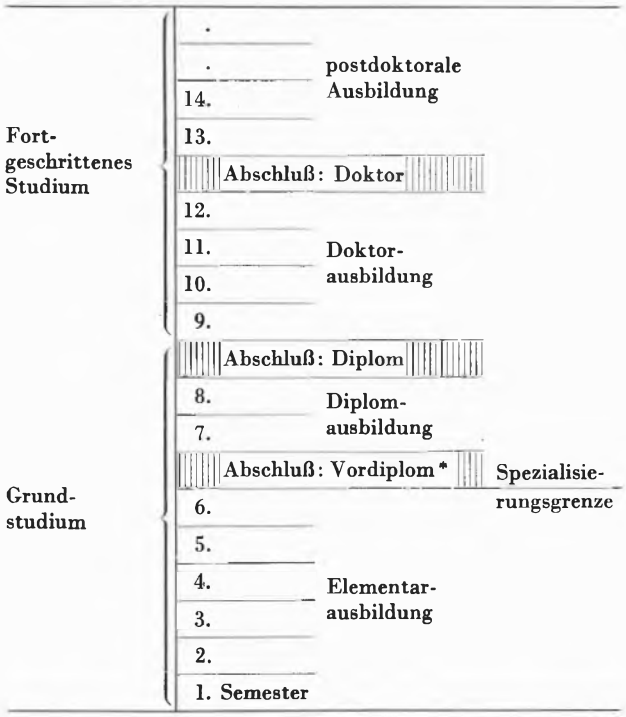
Ausdehnung des Wissensstoffes: Der erste Satz von Problemen, den ich hier besprechen möchte, hängt mit dem immer ansteigenden Wissensstoff der Chemie zusammen. Hochschulen, Bücher, Professoren, Industriechemiker haben Mühe, mit der Ausdehnung des Wissensstoffes Schritt zu halten; es wird einfach zu viel! Wenn man die bisherigen Gepflogenheiten, Organisationen und Studienpläne beibehält, dann führt diese wachsende Stoffmenge automatisch zu einer Verlängerung der Studiendauer. Wie verhindert man diese Entwicklung? Die Patentantwort darauf ist: durch Spezialisierung! Spezialisierung ist die einfachste Lösung. Man kürzt das Studium durch Schmälerung des Wissensbereiches. Damit sollte man sich aber nicht unkritisch zufrieden geben; es bestehen gewisse Bedenken, daß ein allzu schmales Wissen den Menschen daran hindert, einen sehr individuellen Beitrag zu leisten. Ist es nicht eher so, daß immer mehr Überlappungsbereiche traditioneller Fachrichtungen auftreten und daß neue Spezialwissenschaften sich in diesen Randgebieten entwickeln, in denen eine Kenntnis beider überlappenden Fachrichtungen von Nutzen ist? Und dennoch dürfen die Studienzeiten nicht unkontrolliert verlängert werden, etwa indem man einfach die Studien zweier Fächer kombiniert. Die moderne Hochschule sollte die Absolventen nicht allzu spät in die Gesellschaft senden. Dies fordert der große Einsatz, den der Staat in die Hochschulausbildung investiert.

Konzept der akademischen Freiheit: Ein weiterer Problemkreis hängt mit dem Konzept der Studienfreiheit oder «akademischen Freiheit» zusammen. Hier haben wir es eher mit einem Problem der Universitäten zu tun, die technischen Hochschulen haben es nicht in einem so starken Maße. Unter dem Konzept der Studienfreiheit verstand man die Freiheit des Studenten, die Dauer des Studiums, d.h. die Prüfungstermine, mehr oder weniger frei zu wählen. Wenn man es genauer analysiert, dann ist dieses Konzept äquivalent mit einer Kontrolle des Pensums des Studenten. In diesem System besteht die Gefahr eines Aufblasens der Studiendauer mit immer wieder neu dazugekommenem Stoff.

Der zeitliche Rahmen des Studiums: Wir schlagen vor, die Pensumskontrolle durch eine Leistungskontrolle zu ersetzen. Eine Leistungskontrolle setzt voraus, daß man einen zeitlichen Rahmen für das Studium festlegt. Wir sind da in einem Dilemma; es ist nicht neu, kommt aber immer häufiger in den Vordergrund. Man muß einen Kompromiß finden zwischen der größtmöglichen Allgemeinbildung einerseits und einer nicht übertrieben langen Studiendauer andererseits. Die Maßnahme, die wir für das Chemiestudium vorschlagen, ist die Festsetzung eines Zeitrahmens mit einem Aufbau ungefähr von der Art, wie es in Tabelle 1 dargestellt ist.

Für die Elementarphase schlagen wir eine Dauer von sechs Semestern vor. Sie soll eine sehr breite, sorgfältig aufgebaute und konzentrierte Chemieausbildung vermitteln, so daß der Student sich möglichst bald *aktiv* an der Forschung beteiligen kann. Außergewöhnlich begabten Studenten soll die Möglichkeit geboten werden, den Studienplan zu umgehen und schneller voranzukommen. In diesem Studienaufbau kommt eine Entscheidung über das, was wir die Spezialisierungsgrenze nennen wollen, zum Ausdruck. Sie wird in diesem Plan

Tabelle 1. Ausbildungsplan in den chemischen Fächern



* Der Ausdruck «Vordiplom» ist als Abschluß der Elementarausbildung zu verstehen.

zwischen Elementar- und Diplomausbildung gesetzt. Nach sechs Semestern ist die Spezialisierungsgrenze möglichst spät plaziert, ohne jedoch eine untragbare Verlängerung des Studiums zu bewirken. Unterhalb der Spezialisierungsgrenze wird die Ausbildung von *allen* Chemiedozenten getragen, während darüber eine Verteilung der Verantwortung unter die verschiedenen Fachrichtungen, vertreten durch die verschiedenen Dozenten, stattfindet. Für den Aufbau einer Elementarausbildung ist es nötig, daß alle Dozenten der Chemie sich über ein *gemeinsames* Vorlesungsprogramm einigen. (Das bedeutet nicht, daß die Elementarvorlesungen von allen gehalten werden müssen.) Hier zeigen sich gewisse Nachteile der heutigen Hochschulorganisation. Die allzu starren Grenzen zwischen Instituten, welche oft vor allem darauf bedacht sind, sich selbst mehr Gewicht zu verschaffen und eifersüchtig über ihre Autonomie zu wachen, sind gelegentlich ein Hindernis für eine gemeinsame Absprache. Die Struktur des Departementes – wobei als Departement derjenige Disziplinbereich verstanden werden soll, der einer gemeinsamen Elementarausbildung entspricht – hat in dieser Beziehung eindeutige Vorteile. Ein anderes Hindernis für eine Modernisierung des Studienprogramms ist das System der Kollegiengelder, welches dafür verantwortlich ist, daß einzelne Dozenten finanzielle Nachteile zu tragen haben, wenn sie einer Neuverteilung der Vorlesungs- und Praktikumsverantwortung zustimmen. Dieses System bringt ein unsachliches Argument in das Gespräch unter den Dozenten und muß beseitigt werden.

Aufbau der Elementarausbildung: Im Zeitrahmen der Elementarausbildung müssen wir nun Vorlesungen und Praktika verteilen, und zwar nach didaktischen und fachlichen Gesichtspunkten und so, daß die Studenten nicht überfordert werden und daß das Wichtigste gebracht werden kann. Zur Verteilung benützen wir das Konzept der Wochenstunde. Eine Wochenstunde sei der Stundenaufwand eines Normalstudenten pro Woche im Semester. Die Wochenstunde gilt einfach als Maßstab – nicht absolut, sondern nur vergleichend –, wenn der Zeitaufwand des Studenten in verschiedene Aktivitäten aufgeteilt werden muß. (Ich komme später in einem speziellen Beispiel auf das Wochenstundensystem zurück.)

Verteilung Chemie/Nebenfächer: Wir wenden uns zunächst der Verteilung des Studienaufwandes zwischen Chemie und Nebenfächern zu. Darüber gehen die Meinungen auseinander. Wie schon erwähnt: Eine starke Spezialisierung schaltet die Wahlfreiheit des Studenten bezüglich Details seiner Ausbildung einfach aus. Dadurch wird natürlich ein inhaltschwereres Chemieprogramm in kürzerer Zeit erreicht. Viele Hochschulen scheinen sich auf diesen Weg begeben zu haben oder sind daran, es zu tun. Ich möchte aber zu bedenken geben, daß man damit die Ausbildung stark nach den uns heute bekannten – vielleicht sogar nach den gestrigen – Bedürfnissen ausrichtet. Eine gewisse Wahlfreiheit des Studenten, der dadurch seinem Studium einen etwas persönlicheren Charakter geben kann, erhöht die Chance, daß dieses Studium mehr zukunftsgerichtet ist. Gegen diese Freiheit der Studienwahl werden aber auch Bedenken gebracht. Man sagt, die Studenten würden dann einfach die weniger aufwendigen («billigeren») Vorlesungen und Fächer belegen. Dies bedeutet eine Unterschätzung unserer Studenten, und jede Unterschätzung hat pädagogisch negative Folgen, da damit der Lehrermotivierung ein allzu starkes Gewicht und somit der Motivierung des Lernenden zu wenig Entwicklungschancen gegeben wird. Außerdem sollte und kann es Aufgabe der Hochschule sein, dafür zu sorgen, daß es keine Fächer gibt, in denen man billigerweise Kredit erhalten kann. (Eine Methode dazu wird weiter unten beschrieben.)

Unser Vorschlag ist, während der Elementarausbildung (d.h. während der ersten sechs Semester) etwa 70% des Studienaufwandes für die Chemie und etwa 30% für Nebenfächer zu benützen. Unter den Nebenfächern sehen wir zwei Klassen, die obligatorischen, Mathematik und Physik (15% des Studienaufwandes), und die Wahlnebenfächer (15%).

Verteilung theoretische/praktische Ausbildung: Wieviel Gewicht soll eine moderne Chemieausbildung der theoretischen im Vergleich zur praktischen Seite geben? Dieser Problemkreis hängt mit der Frage zusammen: «Ist die Chemie noch eine empirische Wissenschaft?» Die einen sagen, die Chemie stütze sich immer noch auf

Stoffkenntnisse; man müsse sich auf die praktische Ausbildung konzentrieren. Die andern sagen: Heute haben sich die Modellvorstellungen und Theorien derart verbessert, daß man die Chemie vereinfacht über die Theorien bringen könne. Die einen entgegnen dann wieder, wenn man viel Theorie und wenig Stoff bringe, dann festige man die Vorurteile unter den Chemikern und verhindere die Entwicklung neuer Theorien. Ich persönlich bin der Meinung, daß man der ungeheuren Vielfalt des Stofflichen, wie sie heute in der Chemie existiert, auf keinen Fall mehr Rechnung tragen kann. Mir scheint, daß die Chemie heute über die gegenwärtig akzeptierten Modellvorstellungen präsentiert werden muß. Wenn man dem Studenten noch beibringen möchte – und dies scheint mir wichtig –, daß diese Modellvorstellungen nicht ewig sind, dann sollte das in einer zusätzlichen Vorlesung über die Entwicklung von Theorien in der Chemie über die Natur der menschlichen Erklärungen geschehen, damit die jungen Leute ein Interesse und den Mut für die Neuformierung von Theorien entwickeln. In dieser Beziehung ist unser Vorschlag derart, etwas weniger als 50% des Studienaufwandes für die praktische und etwas mehr als 50% für die theoretische Arbeit zu gebrauchen.

Gewährleistung genügender Studienzeit: Diesem Problem müssen wir sorgfältige Aufmerksamkeit zuwenden, da unser Lehrprogramm besonders darunter gelitten hat. Eine Überforderung des Studenten bewirkt, daß er sich in den Vorlesungen einfach berieseln läßt und die Aneignung des eigentlichen Wissens auf später – vielleicht in den Ferien oder in einer speziell für diesen Zweck kurz vor den Prüfungen freizunehmenden Zeit – verschieben muß. Dies bedeutet eine sehr unzweckmäßige Ausnützung einer sorgfältig vorbereiteten Vorlesungsserie. Die meisten Chemievorlesungen sind heute nicht einfach beschreibend; das Material einer Vorlesung kann nur dann bestens verstanden werden, wenn das Material der vorangehenden Vorlesung verarbeitet und geübt worden ist. Dazu muß dem Studenten genügend Zeit zur Verfügung gestellt werden. Sind Praktika und Vorlesungen nicht aufeinander abgestimmt, dann geht die Studienzeit automatisch verloren; denn jeder Dozent versucht, soviel wie möglich in seine Vorlesungen hineinzustecken. Es heißt dann immer: «Unter dieses Minimum kann ich in meiner Vorlesung wirklich nicht gehen!» Wenn ein Zeitrahmen für das Studium festgelegt ist, dann kann dieses «Minimum» nur auf der Basis einer gemeinsamen fachlichen Aussprache unter den Dozenten beurteilt werden. Auch darf es nicht vorkommen, daß der Student in den Praktika unter Zeitleistungsdruck gesetzt wird, nicht aber gleichzeitig in den Vorlesungen.

Der Studienfaktor: Um genügend Studienzeit gewährleisten zu können, benützt man mit Vorteil den «Studienfaktor». Der Studienfaktor ist die Zahl, mit der man die Präsenzwochenstunden einer Lehreinheit multiplizieren muß, um den Gesamtzeitaufwand zu erhalten. Für Chemievorlesungen und -übungen schlagen wir einen Studienfaktor von 2,5 vor, für die chemischen Praktika einen solchen von 1,33. Das heißt, daß man darauf bedacht sein sollte, dem Studenten im Durchschnitt für jede Vorlesungsstunde 1,5 Stunden Studienzeit und für jede Praktikumsstunde 0,33 Stunden Vorbereitungszeit zu reservieren. Für den einzelnen Studenten spielt der Studienfaktor keine Rolle, denn ein schnell arbeitender Student braucht weniger Zeit und kann sich das Anhören von weiteren (im Programm nicht vorgesehenen) Vorlesungen nach freier Wahl leisten, während der langsamere Student einen Teil seiner Freizeit opfern muß. Der Studienfaktor ist lediglich ein Maßstab für die Rückwärtsrechnung bei der Zusammenstellung eines Präsenzstudienplanes durch die Dozenten, so wie ich es weiter unten noch demonstrieren möchte. Der Studienfaktor einer jeden Lehreinheit wird vom betreffenden Dozenten festgelegt; er drückt aus, wieviel selbständige Studienzeit der Dozent für seine Lehreinheit verlangt[3].

Richtlinien für die Elementarausbildung: Im folgenden möchte ich zunächst unsere Richtlinien zur Ausarbeitung der gemeinsamen chemischen Elementarausbildung präsentieren. Es sind eben nur Richtlinien, ein Versuch, sich an gewisse zentrale Prinzipien zu halten. Wenn diese Richtlinien akzeptiert sind, dann ist das Einfüllen eines spezifischen Studienplanes, ja sogar die gelegentliche Reevaluierung dieses Planes, keine so große Aufgabe mehr. Die Prinzipien, nach denen wir uns gerichtet haben, sind in den verschiedenen Problemen, die ich oben angeschnitten habe, erwähnt worden:

a) Ein fixer Zeitrahmen von sechs Semestern.
b) 70% des Studienaufwandes für Chemie, 30% für Nebenfächer, davon 15% für Mathematik und Physik.
c) Etwa 50% für theoretische und 50% für praktische Ausbildung.
d) Straffung des Studiums; Kürzung der Stoffmenge; bessere Auswahl durch Absprache unter den Dozenten.
e) Studienfaktor von 2,5 für Vorlesungen und Übungen, 1,33 für Praktika.
f) Größere Freiheit in der Zusammenstellung der Wahlfächer (15% der Gesamtzeit), eventuell nach einem Punktesystem.

Beispiel eines Studienprogrammes mit Stundenzahlen: Die Basis für das hier gerechnete Beispiel ist die An-

[3] Der Studienfaktor kann auch dazu benützt werden, jeder Lehreinheit eine «Punktezahl» zuzuordnen. Die Zahl der «Punkte» ist dann ein vergleichendes Maß des Gesamtaufwandes, den der Student für diese Lehreinheit aufwenden muß. Bei der Zusammenstellung eines Wahlfachprogrammes wäre die Punktezahl maßgebend.

nahme, daß der Student im Durchschnitt während des Semesters 54 Stunden pro Woche für sein Studium aufwenden kann, d.h. 54 Wochenstunden. Der Rest soll ihm zur freien Verfügung stehen[4]. Während der sechs Semester der Elementarausbildung sind also $6 \times 54 = 324$ Wochenstunden aufzuteilen. Die Verteilung erfolgt nun nach den oben entwickelten Prinzipien.

Tabelle 2. Verteilung der Wochenstunden in der Elementarausbildung auf die verschiedenen Lehreinheiten

	Wochenstunden Total	Präsenz-	Studien-
Chemie (225 Wochenstunden)			
Vorlesungen und Übungen (Studienfaktor: 2,5)	125 (39 %)	**50**	75
Praktika (Studienfaktor: 1,33)	100 (31 %)	**75**	25
Nebenfächer (109 Wochenstunden)			
Mathematik und Physik	46 (14 %)		
Wahlfächer	53 (16 %)		
Total	324 (100%)		

Wenn wir für die Nebenfächer einen durchschnittlichen Studienfaktor von 2,0 annehmen (Mathematik und Physik dürften einen höheren, andere Nebenfächer jedoch einen niedrigeren Studienfaktor aufweisen), dann würde sich der folgende Präsenzstundenplan pro durchschnittliche Woche im Semester ergeben:

Tabelle 3. Präsenzstundenplan pro Woche im Semester

Chemie	21–23 Stunden	Vorlesungen und Übungen	7– 8 Stunden
		Praktika	14–15 Stunden
Nebenfächer	7 Stunden	Vorlesungen, Übungen und Praktika, verteilt je nach Fach	
Total Präsenz	28–30 Stunden		

Dieser Plan strebt eine starke Straffung des Studiums an, denn der Student braucht eine klare Führung, damit er sich die Fülle der chemischen Elementarausbildung in sechs Semestern aneignen kann. Dem Wunsch nach freier Studiengestaltung wird dadurch Rechnung getragen, daß er höchstens 30 Stunden pro Woche im Semester in Präsenzstunden verbringen muß, den Rest des Studiums nach eigenem Ermessen einteilen kann, und daß ihm eine fast freie Gestaltung des Wahlfachprogrammes (total 53 Wochenstunden) überlassen wird. So kann er z.B. auch fast alle seiner Wahlvorlesungen aus der Chemie nehmen; er kann sich auch für gewisse Vorlesungen in Philosophie, Geschichte, Sozialwissenschaft usw. interessieren. Der schnell arbeitende Student hat daneben noch weitere Zeit für zusätzliche Vorlesungen zur Verfügung.

[4] Wie schon erwähnt, der langsamere Student wird weniger, der schnellere jedoch mehr Freizeit zur Verfügung haben.

Fachgebiete der Chemie: Wir wenden uns nun einem weiteren Problem der Chemieausbildung zu. Ist die Unterscheidung zwischen den traditionellen Fachrichtungen der Chemie noch eine sinnvolle Grundlage für den Aufbau der Elementarausbildung? Hier sind die Dozenten oft von der historischen Entwicklung in ihrer Hochschule belastet. An der Universität Zürich haben sich die organisatorischen und lehrplanmäßigen Einheiten (Institute) der anorganischen, organischen und physikalischen Chemie herausgebildet. An anderen Hochschulen gibt es auch entsprechende Abteilungen der analytischen, der technischen oder der Biochemie. Der ursprüngliche Sinn war wohl, das stofflich oder methodisch Gemeinsame zusammenzufassen. Innerhalb einer Abteilung benützte man ähnliche Modellvorstellungen, um die experimentellen Beobachtungen mit ähnlichen apparativen Einrichtungen zu korrelieren. Heute sind diese Faktoren verschwunden oder am Verschwinden. Der Organiker muß die Chemie seiner anorganischen Reagenzien, der Anorganiker die organischen Liganden und jeder die physikalisch-chemischen Grundlagen verstehen. Die historisch bedingte Aufteilung entspricht eigentlich keiner logischen Begrenzung; die Bezeichnungen charakterisieren Gebiete, die sich überschneiden und zum Teil auf ganz verschiedenen Ebenen liegen. Es scheint mir wünschenswert, die Grenze zwischen diesen Fachrichtungen nicht durch organisatorische Aspekte erstarren zu lassen. Auch in dieser Beziehung bietet sich das System des Departements als Lösung an.

Aufbau der Vorlesungen nach einem Schwierigkeitsgrad: Traditionsgemäß wird an den Hochschulen die Chemie mit der anorganischen Chemie eingeführt. Offenbar hielt man früher die anorganische Chemie als die einfachste. Heute scheint mir eine Verknüpfung der allgemeinen Chemie mit der anorganischen nicht mehr sinnvoll, ebensowenig wie eine Verknüpfung mit der organischen Chemie, welche an einigen Hochschulen ausprobiert wurde. Wünschenswert ist ein Aufbau der Vorlesungen nach Schwierigkeitsgrad, ähnlich wie es Dr. RHYNER mit seiner roten Pyramide vorgeschlagen hat. Das Kriterium «Schwierigkeitsgrad» ist aber nicht so leicht zu definieren. Auf dieser Basis gibt es keine Lehrbücher. Man könnte einen Aufbau nach Modellvorstellungen in Betracht ziehen. Es wäre sicher ein wertvoller Beitrag, wenn ein paar Chemiker sich zusammensetzen und ein solches Lehrbuch über die Grundlagen der Chemie schreiben würden. Eine gute Basis für einen systematischen Aufbau wäre eine ein- oder zweisemestrige Vorlesung über «Allgemeine Chemie». Viele Chemiker sind sich heute über die Notwendigkeit einer solchen einführenden Chemievorlesung einig. Diese Vorlesung sollte von *einem* Dozenten gehalten werden und einen Überblick über die gesamte Chemie mit einer sorgfältigen Auswahl des Stofflichen und einer qualitativen Einführung in die verschiedenen Methoden, Denkweisen

und Modellvorstellungen geben, welche die Chemie charakterisieren.

Die erste (allgemeine) Chemiestufe würde dann – in der Elementarausbildung – von zwei weiteren Stufen mit je zwei Semestern gefolgt sein. Die zweite könnte den Stoff der Chemie auf Grund des geometrisch-dynamischen Modells und die dritte mit Hilfe des elektronischen Modells illustrieren. Diese zweite und dritte Stufe sollten von mehreren Dozenten (mindestens drei), als parallele Vorlesungen, ja fast als Ringvorlesung präsentiert werden; die verschiedenen traditionellen Fachrichtungen würden auf diese Weise *parallel* entwickelt.

Aufbau eines Studiums nach dem Baukastensystem: Bei einer Gestaltung der Vorlesungen auf der Basis verschiedener Stufen eines Schwierigkeitsgrades wäre es dem Studenten möglich, sein Studienprogramm nach dem Baukastensystem (siehe Vortrag von Dr. RHYNER) aus Vorlesungen und nicht aus Fächern zusammenzustellen. Dies gilt besonders, wenn alle Fächer einer Fakultät oder Abteilung sich an das gleiche System halten und wenn die Vorlesungen in kleinen Einheiten (nicht mehr als 3 Wochenstunden) gegeben würden. Auf diese Weise erreicht man eine Flexibilität, welche gleichwertige Studien in vielen Spezialgebieten, insbesondere in neueren Randfächern und Überlappungsbereichen, ermöglicht. Ich denke hier z.B. auch an das Problem, ein modernes Biochemiestudium ins Leben zu rufen.

Prüfungen: Für das richtige Funktionieren des Baukastensystems müssen auch die Prüfungen angepaßt sein. Das an manchen Universitäten noch existierende System der Fakultätsprüfungen ist zu inflexibel. Ohne übertriebene Spezialisierung kann man mit sechs Prüfungen z.B. kein Biochemieprogramm charakterisieren, und es scheint mir wenig sinnvoll, gewisse Fächer für ein Studium zu verlangen, aber nicht zu prüfen.

Wir schlagen vor, die «großen Staatsaktionen», die Fakultätsprüfungen, durch Vorlesungsbewertungen, z.B. jedes Semester oder jedes zweite Semester, zu ersetzen. Jeder Dozent sollte die Leistung seiner Hörer durch das Resultat von Übungen oder einer kleineren Prüfung bewerten. Auf diese Weise muß der Student sein Studium, das Material jeder Vorlesung – wie wir es oben verlangt haben –, *laufend verarbeiten*, und es gibt sich für ihn die Möglichkeit, seine Leistung laufend zu kontrollieren.

Dann möchte ich hier noch einige Argumente für die bei uns bisher relativ wenig gebrauchten schriftlichen Prüfungen erwähnen. Schriftliche Prüfungen haben die folgenden Vorteile gegenüber den mündlichen: 1. Sie dauern länger und bieten deswegen einen besseren Leistungsmaßstab. 2. Sie sind gerechter, da sie weniger von der Laune des Prüfers abhängen und alle Prüflinge unter den gleichen Umständen die gleichen Fragen zu beantworten haben. 3. Alle Dozenten einer Fachrichtung können Fragen beitragen. 4. Sie erlauben den Einsatz von Assistenten in die ganze Prüfungsaktivität. 5. Frühere Prüfungsfragen können als Grundlage für das Studium der Studenten für zukünftige Prüfungen dienen.

Abschluß der Elementarausbildung: Wir schlagen vor, daß das Ende dieser Elementarausbildung durch ein Vordiplom gekennzeichnet werde (s. Tabelle 1) und daß dieses einen mehr oder weniger offiziellen Charakter bekäme, d.h. daß man mit Hilfe eines solchen Ausweises von einer Hochschule zur andern wechseln könnte. Dadurch würde eine von verschiedener Sicht aus wünschbare Freizügigkeit des Studenten erreicht; insbesondere wäre es dem Studenten möglich, einer vielleicht erst im Verlauf des Studiums erkannten Neigung zu einer speziellen Fachrichtung nachzugehen, welche in der von ihm zunächst gewählten Hochschule nicht vertreten ist.

Die Diplomausbildung: Ich wende mich nun den weiteren Stadien des Chemiestudiums zu. Da diese Stadien hinter der Spezialisierungsgrenze liegen, bieten sie bei weitem kleinere Probleme. Unser Vorschlag beinhaltet eine zweisemestrige Diplomausbildung: im 7. Semester (s. Tabelle 1) etwa 50% der Wochenstunden für ein fortgeschrittenes Praktikum einer Spezialfachrichtung der Chemie und die andere Hälfte für Spezialvorlesungen; im 8. Semester eine Diplomarbeit, welche den Studenten – neben wenig Spezialvorlesungen und vielleicht einem kleinen Seminarvortrag – ganz beschäftigt.

Die Diplomprüfung, als Abschluß, soll aus der Summe aller Vorlesungsbewertungen (siehe oben) und einer kurzen Übersichtsprüfung (schriftlich oder mündlich), welche nur das Verständnis des Zusammenhangs feststellt, bestehen. Wichtig ist, daß auch hier die Prüfungsverantwortung bei allen Dozenten liegt, d.h. also, daß jede Spezialfachrichtung in einem Institut oder in einer Abteilung gleichmäßig zur Prüfung gelangt. Das Diplom sollte jedoch *in Chemie* erteilt werden, damit – trotz der schon vorhandenen Spezialisierung an dieser Stufe – der Mann nicht schon mit einer Etikette versehen ist. Er ist immer noch einfach ein Chemiker und kann irgendwo doktorieren gehen. Er sollte, wenn er z.B. eine Diplomarbeit in organischer Chemie gemacht hat, trotzdem für die Doktorarbeit in der physikalischen Chemie zugelassen werden können, oder umgekehrt. Er müßte dann noch durch einige Vorlesungen gewisse Kenntnisse nachholen; aber der Übergang sollte ihm nicht verunmöglicht werden, da gerade eine solche «gemischte» Ausbildung besonderen Wert haben kann.

Die Doktorausbildung. Vorbedingung für das Eintreten in die Doktorausbildung ist ein abgeschlossenes Diplom. Mit dem Diplom hat der Student sein Fachwissen unter Beweis gestellt, ohne das eine selbständige Forschungsarbeit unmöglich wäre. Im weiteren muß er von einem vollamtlichen Chemiedozenten zur Durchführung einer Doktorarbeit akzeptiert werden. Mit dem Diplom einer schweizerischen Hochschule sollte er sich bei den Dozenten jeder anderen Hochschule in der Schweiz darum

bewerben können. Für die Doktorausbildung begibt der Student sich auf ein noch schmaleres Spezialgebiet, dasjenige, welches durch seinen Doktorvater vertreten ist.

In dieser Stufe hört er nur gelegentlich Spezialvorlesungen, beteiligt sich aber aktiv an allen Aktivitäten seiner Fachrichtung, so z. B. am Vortragsseminar und an den Kolloquien von auswärtigen Vortragenden. Er muß selbst mindestens einen ausgereiften Vortrag über ein Thema aus der Literatur halten. Eine sehr nützliche Aktivität sind die sogenannten Problemseminare, in denen jeweils zwei bis vier ausgewählte Studenten je ein neues Resultat aus der Literatur in die Form eines Problems umwandeln und es vervielfältigt den übrigen Teilnehmern vorlegen. Nach einer Stunde stiller Bearbeitung wird ein Student an die Tafel gerufen, um seine Lösung oder Teillösung anzugeben. Unter Leitung eines Dozenten kritisieren die anderen die Lösung oder helfen eine Lösung zu finden. Der leitende Dozent sollte (wenn er die entsprechende Publikation nicht zufällig gelesen hat) die Lösung vorher nicht kennen. Auf diese Weise findet der Student die Lücken in seinem Wissen; er schult auch sein wissenschaftliches Denken, da er z. B. feststellen kann, ob der Problemsteller genügend – oder vielleicht zu viel – Daten angegeben hat. Auch erhält er einen Einblick in die neuere Literatur.

Die wichtigste Arbeit ist die Vorbereitung einer Dissertation. Diese muß eine originelle Forschungsarbeit sein, in der der Student seine unabhängige Arbeitsfähigkeit demonstriert. In gewissen Fällen ist der Doktorand in der Lage, seine Forschung sehr selbständig voranzutreiben, ja sogar ein von ihm selbst entdecktes Problem zu bearbeiten. In anderen Fällen entwickelt sich eine sehr nahe Zusammenarbeit mit dem Doktorvater. Auf alle Fälle muß der Doktorvater bestrebt sein, dem sich entwickelnden Unabhängigkeitsbedürfnis des Doktoranden stattzugeben. An dieser Stufe lernt man mehr aus gelegentlichen Fehlern als durch allzu straffe Führung.

Assistententätigkeit: Es wäre wünschenswert, wenn alle Doktoranden mehr oder weniger gleichmäßig zu Assistentenpflichten zugezogen werden könnten und somit auch gleich bezahlt würden, unabhängig davon, ob ihr Salär vom Staat, vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung wissenschaftlicher Arbeit oder von einem Stipendienfonds bezahlt wird. Die Zeit, welche der Doktorand für die Lehrtätigkeit verbringt, ist für ihn und für eine rührige Atmosphäre in der ganzen Fachrichtung sehr nützlich.

Die Doktorprüfung. Während der Doktorandenzeit sollte dem Studenten Zeit und Gelegenheit zum Lesen, insbesondere zum Verfolgen der laufenden Literatur, gegeben werden. Diese Bibliotheksarbeit ist gleichzeitig die Vorbereitung für die Doktorprüfung, in der der nunmehr gereifte Forscher seine Fachkompetenz beweist und seine Forschungsarbeit verteidigt. Über sein Fachwissen hat er sich ja schon in der Diplomprüfung ausgewiesen.

Die postdoktorale Ausbildung. In den letzten zwei Jahrzehnten hat die postdoktorale Ausbildung in der Chemie eine immer größere Bedeutung erlangt. Für die guten Chemiker ist die postdoktorale Forschung eine Art «internship», in der sie sich dem Einfluß eines anderen Dozenten, der Atmosphäre einer anderen Hochschule oder auch dem Kontakt mit einem anderen Land aussetzen können. Für den Dozenten sind die Postdoktoranden seine eigentlichen Forschungsassistenten. Die Zahl der postdoktoralen Bewerber ist übrigens ein recht verläßlicher Maßstab für die Qualität der betreffenden Fachrichtung an einer Hochschule. Daneben darf man nicht vergessen, daß der Postdoktorandenaustausch gerade für die kleine Schweiz eine gute Gelegenheit zur Förderung des internationalen Kontaktes, sowohl wissenschaftlich als auch menschlich, darstellt.

Studienplätze. Der Student sollte sich in dem Hochschulgebäude, in dem er seine Hauptstudien absolviert, zu Hause fühlen. Als Doktorand oder Postdoktorand hat er dort seinen festen Arbeitsplatz, seine Pflichten und einen Schlüssel zum Eingang. Es wäre jedoch wünschenswert, wenn auch schon die Anfänger einen festen Studienplatz hätten. Bei einem Studienfaktor von 2,5 und 1,33 werden die Studenten auch während des Semesters viel Zeit in selbständigen Studien verbringen, und sie sollten nicht gezwungen sein, in ihr Kämmerlein oder ins Café zu pendeln. Das Chemiegebäude sollte ihr Studienzentrum sein, wo auch eine Kaffeebar den ganzen Tag offen ist.

Kontakt mit der Industrie. In der Schweiz ist der Kontakt zwischen der Chemie an den Hochschulen und der chemischen Industrie erfreulicherweise sehr gut. Dafür zeugen schon die vielen Vertreter der Industrie in diesem Saal, welche sich offensichtlich für die Probleme der Chemieausbildung interessieren. Auch hat die chemische Industrie schon seit langem eine äußerst weitsichtige Politik der uneigennützigen Unterstützung der Hochschulen getrieben. Es ist unsere Aufgabe an den Hochschulen, auch den Bedürfnissen der Industrie nach gut ausgebildetem Personal gerecht zu werden. Darum haben wir die entsprechenden Vorschläge heute mit besonderem Interesse verfolgt, und darum bemühen wir uns auch, nicht einfach auf den alten Wegen zu erstarren.

Nach dem heute Gesagten sollte man sich aber speziell Mühe geben, das «Image» des Industriechemikers unter der jungen Generation zu verbessern. Ich zweifle nicht, daß dies durch geeignete Maßnahmen möglich ist. Vielleicht wäre eine Konferenz zur Debatte von solchen Maßnahmen nützlich.

Nun, die junge Generation der Chemiker hat keine leichte Aufgabe; denn der Weg zu einer Studienreform ist ein steiniger Pfad. Wenn wir aber daran denken, wie viele und wie große Aufgaben der Chemie noch harren, dann lohnt sich der Aufwand bestimmt.

Der neue Studienplan der ETH Zürich in Chemie-Ingenieur-Wesen

Von J. R. Bourne
Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

1. Einleitung

Der Chemie-Ingenieur arbeitet in der Industrie hauptsächlich auf den Gebieten Entwicklung, Entwurf und Betrieb und hat Verbindungen einerseits zur Chemie, andererseits zu verschiedenen Tätigkeitsgebieten des Ingenieurs. Seine Ausbildung muß somit vielseitig sein, damit sie ihm ermöglicht, in Teams mit anderen Spezialisten zusammenzuarbeiten, wie das für Chemie-Ingenieure normal ist.

Die Notwendigkeit einer neuen Art von Ausbildung, die sich von derjenigen eines Chemikers und eines Ingenieurs unterscheidet, kann durch die Entwicklungsgeschichte eines neuen chemischen Produktes illustriert werden. Sie beginnt normalerweise mit der Entdeckung und Synthese der neuen Verbindungen in den Forschungslaboratorien einer chemischen Firma. Die nächste Stufe, die Produkt- und Prozeßentwicklung, enthält detaillierte Studien der Produkteigenschaften (physikalische, chemische, medizinische usw.) und eine Vorstudie des Prozesses und der Anlage, die für die Herstellung verwendet werden soll; dieser letztere Teil befaßt sich mit ökonomischen Berechnungen des vorgeschlagenen Produktionsverfahrens. Der Maßstab ist hier erheblich vergrößert, und die Apparaturen sehen nicht mehr wie Laboratoriumsapparaturen aus. Natürlich ist die chemische Grundreaktion die gleiche wie im Laboratorium, aber die Methoden und Techniken zur Vorbereitung der Edukte, zur Führung der Reaktionen und zur Trennung der Produkte sind nicht dieselben im industriellen Maßstab.

Die dritte Stufe beginnt mit der Festlegung der chemischen Synthesewege und der endgültigen Produkteigenschaften und überschneidet sich etwas mit der zweiten Stufe, führt aber zur detaillierteren Festlegung des Verfahrens sowie der Wege und Methoden, die für eine Produktion im technischen Maßstab geeignet sind: es ist dies die Entwurfsstufe. Eine schematische Darstellung eines Verfahrens spielt hier eine wichtige Rolle, und das Fließbild ist ein gutes Mittel, um einen Prozeß zusammenzufassen.

Es folgen dann in der vierten Stufe die notwendigen Berechnungen des Ingenieurs inklusive Konstruktion. Vielfach werden Anlageteile fertig von speziellen Apparatebaufirmen gekauft, aber die Integration dieser Teile zu einer ganzen Produktionsanlage wird natürlich durch die chemische Firma selber durchgeführt.

In der fünften Stufe schließlich wird die ganze Anlage in Betrieb genommen; große Beachtung muß hierbei auch den Personalfragen sowie der Sicherheit, der Wirtschaftlichkeit und der Qualität der auf den Markt gelangenden Produkte geschenkt werden.

Der Prozeß hat einen langen Weg von der Originalkonzeption im Laboratorium bis hieher hinter sich. Natürlich tragen viele Personen mit ihren speziellen Kenntnissen und Erfahrungen zum Erfolg bei, vielfach durch Teamwork. Der Forschungschemiker spielt eine wichtige Rolle in Stufe 1 und auch in Stufe 2; trotzdem arbeitet er hauptsächlich in der Forschung, für die er bis zum Doktorat speziell ausgebildet wurde, und sammelt Erfahrungen auf dem Gebiet der Laboratoriumsmethoden und -technik. Ingenieure sind speziell für Stufe 4 erforderlich, wo Entwurf und Konstruktion von Gebäuden, zahlreichen mechanischen und elektrischen Apparaten und der Anlage selber das zentrale Problem darstellen. Normalerweise hat ein Ingenieur wenig Praxis oder theoretische Kenntnisse in Chemie.

Wie sollen nun die Erfordernisse von Entwicklung, Entwurf und Produktion erfüllt werden? Eine Antwort würde in der Schaffung von gemischten Teams von Chemikern und Ingenieuren (speziell Maschinenbau) bestehen, aber die Erfahrung zeigt hier einige Schwierigkeiten aufgrund von Unterschieden in technischer Sprache und Überblick. Eine andere Antwort, die in manchen Ländern während der letzten dreißig Jahre Erfolg brachte, ist der Versuch einer Synthese: das Resultat ist der Chemie-Ingenieur. Sein Beitrag stammt aus seinen Grundkenntnissen und der daraus folgenden Erfahrung in der Führung chemischer Prozesse im technischen Maßstab. Da physikalische Phänomene zusammen mit ökonomischen Faktoren und der Chemie eines Prozesses eine wichtige Rolle spielen, geht das Ausbildungsprogramm für Chemie-Ingenieure von Grundkenntnissen in Chemie, Physik und Mathematik aus und mißt allen drei Gebieten ungefähr gleiches Gewicht bei. Entsprechend den speziellen Erfordernissen der schweizerischen chemischen Industrie wird an der Abteilung IV der ETH Zürich mehr Aufmerksamkeit den Faktoren Entwicklung und Optimierung chemischer Prozesse gewidmet. Dies bedeutet aber nicht, daß die Spezialfirmen des Apparatebaues kein Interesse an Chemie-Ingenieuren hätten; das Gegenteil ist der Fall, indem der Chemie-Ingenieur eine wertvolle Verbindung vom Ingenieur-Entwurf zum chemischen Prozeß darstellt.

Bevor wir nun das Ausbildungsprogramm im Detail betrachten, möchte ich die Definition von Chemie-Ingenieur-Wesen kurz erklären: Hier ist die große Breite dieses Gebietes ersichtlich, die mit derjenigen der industriellen Chemie-Ingenieur-Wesen-Praxis überein-

Chemie-Ingenieur-Wesen

ist dasjenige Tätigkeitsgebiet, in welchem Chemie und Physik verwendet werden, um einen Stoff in Zusammensetzung, Energieinhalt oder physikalischem Zustand zu ändern.

Chemie-Ingenieur-Wesen befaßt sich mit:

1. Entwurf und Entwicklung sowie Verbesserung von Prozessen.
2. Wirtschaftlicher Entwicklung, Bau und Betrieb von Anlagen für diese Prozesse.
3. Anwendung der erzeugten Produkte.
4. Lehre und Forschung in diesen Gebieten.

Dieses Ziel wird innerhalb vorgegebener sozialer, wirtschaftlicher und technologischer Voraussetzungen erreicht durch die Anwendung bewährter Verfahren und Berechnungsmethoden, basierend auf der Kenntnis von Energie-, Stoff- und Impulsaustausch sowie physikalischer und chemischer Umwandlungen.

Abb. 1. Chemie-Ingenieur-Wesen

stimmt. Man fühlt in diesen Gebieten auch das Suchen nach allgemeinen Prinzipien und Methoden; all dies ist unter dem Begriff Chemie-Ingenieur-Wissenschaft zusammengefaßt.

Wenn ein neuer Studienplan entsteht, der auf diesen Ideen basiert, muß man die gegebene wirtschaftliche und technologische Umgebung betrachten – in unserem Fall die Natur der schweizerischen Prozeßindustrie, speziell der chemischen Industrie.

2. Der neue Studienplan

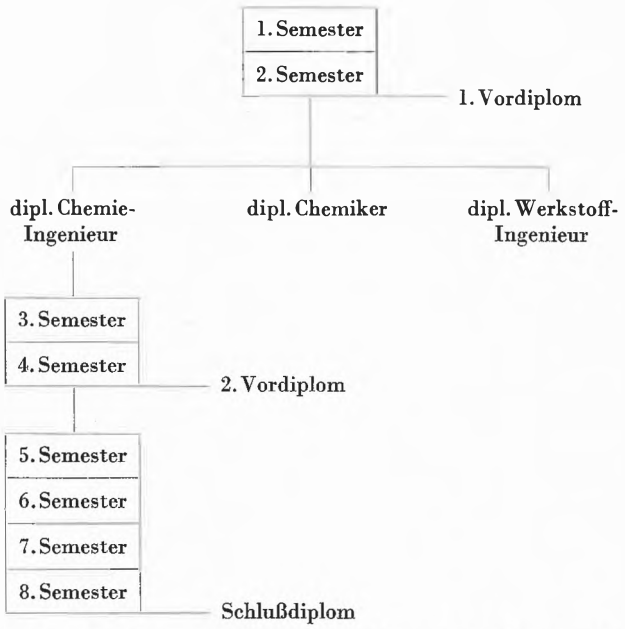


Abb. 2. Zukünftige Struktur des Unterrichtes an der Abteilung IV der ETH Zürich

Hier sehen wir den allgemeinen Aufbau des neuen Planes, mit Trennung und Intensivierung der Studien nach dem 1. Vordiplom. Es ist vorgesehen, daß alle Studierenden, die in die Abteilung IV eintreten, die gleiche Ausbildung bis zum 1. Vordiplom erhalten; das Schwergewicht wird auf die drei Grundfächer Allgemeine Chemie, Physik und Mathematik gelegt. Diese zwei ersten Semester werden auch ein Chemiepraktikum sowie eine Ringvorlesung «Orientierung über Chemiestudium» enthalten; letztere wird von Dozenten der Abteilung IV und Referenten aus der Industrie gehalten und soll die verschiedenen Aspekte der Chemie beschreiben, ebenso auch Informationen über die drei Studienrichtungen Chemie, Chemie-Ingenieur-Wesen und Metallurgie/Werkstoffe geben. Dies ist sehr wichtig, weil sich der Student nach dem 1. Vordiplom für eine dieser drei Richtungen entscheiden muß. Die Ringvorlesung beginnt mit dem Wintersemester 1969/70 und wird vom Verband der Chemie-Studierenden sehr begrüßt; wir alle hoffen, daß sie den Studenten wirklich die nötigen Informationen für die Wahl der Studienrichtung liefern werden.

1. Vordiplom (Ende 2. Semester)	1. Mathematik 2. Physik 3. Allgemeine Chemie
2. Vordiplom (Ende 4. Semester)	1. Mathematik und Statistik 2. Chemie-Ingenieur-Wesen 3. Physikalische Chemie 4. Organische Chemie
Schlußdiplom	
Praktische Prüfung (8. Semester)	Diplomarbeit
Theoretische Prüfung (Ende 8. Semester)	1. Chemische Reaktionstechnik und Chemie (× 2) 2. Trennverfahren und Austauschvorgänge (× 2) 3. Wahlfächer (× 2) 4. Planung und Prozeßentwicklung 5. Regelungs- und Meßtechnik

Abb. 3. Struktur der Studienrichtung Chemie-Ingenieur-Wesen an der Abteilung IV der ETH Zürich

Das *2. Vordiplom* enthält Organische und Physikalische Chemie. Es sind dies die gleichen Vorlesungen wie für die Chemiker. Dazu kommen noch einige Vorlesungen in Mathematik und Statistik zusammen mit einer Einführung in Chemie-Ingenieur-Wesen. Der Student erhält einen breiten Überblick über *Organische Chemie,* hauptsächlich in den Richtungen Strukturlehre, Reaktionslehre und Stofflehre, unterstützt durch ein Praktikum für die letzten zwei Gebiete. Die *Physikalische Chemie* geht zur Hauptsache in die Richtungen Chemische Thermodynamik (inkl. elektrolytische Systeme), Einführung in statistische Mechanik und Reaktionskinetik; auch hier ist ein Praktikum mit eingeschlossen. Die zusätzlichen Stunden in *Mathematik* (speziell Differentialgleichungen) sowie *Wahrscheinlichkeitsrechnung und Statistik* geben eine gute Basis für gewisse Gebiete des Chemie-Ingenieur-Wesens und werden auch zusammen mit der Auswertung von Daten aus dem

Praktikum und mit der Anwendung von Analog- und Digitalrechnern gebraucht. Statistische und angewandte mathematische Methoden im allgemeinen spielen eine immer wichtigere Rolle in der modernen chemischen Industrie, und der Student muß während seiner Ausbildung in ihre Anwendungen eingeführt werden. Eine Einführung in *Chemie-Ingenieur-Wesen* erfolgt anhand von Fließbildern vorhandener Prozesse und deren anschließende Analyse in bezug auf Stoffbilanzen, Thermodynamik, Energiebilanzen und eines kurzen Überblickes über Trennverfahren, chemische Kinetik und Reaktionstechnik sowie wirtschaftliche und allgemeine Faktoren. Dies hat auch die Vertiefung in die angewandte chemische Thermodynamik und thermische Verfahrenstechnik (Trennverfahren) zur Folge.

Die letzten zwei Studienjahre (5. bis 8. Semester) bestehen aus drei Teilen:

1. Obligatorische Fächer inkl. Praktika, für welche Laboratorien und eine verfahrenstechnische Versuchshalle zur Verfügung stehen. Manche Probleme können nur befriedigend gelöst werden, wenn Digital- oder Analogrechner benützt werden; diesbezügliche Anwendungen von Computern werden in diesen Semestern erläutert.
2. Wahlfächer.
3. Diplomarbeit im 8. Semester; diese ist bereits wohlbekannt und vermittelt Erfahrung in der Integrierung von theoretischem und praktischem Wissen zur Lösung eines spezifischen Problems. Es ist zu erwähnen, daß einige dieser Diplomarbeiten auch außerhalb der ETH in der Industrie an Apparaturen und Einrichtungen ausgeführt werden können, welche die ETH nicht besitzt.

Die *obligatorischen Fächer* des Schlußdiplomes sollen nun noch näher erklärt werden. *Regelungs- und Meßtechnik* sollen den Studenten eine Einführung in einfache Kontrollsysteme geben und sie zum Denken über die dynamischen Operationen von Anlagen veranlassen. Die Methoden für industrielle Messungen, z.B. Bestimmung von Durchflußgeschwindigkeit, Temperatur, Wärme, Dichte und Konzentration, werden beschrieben und in einem kurzen Praktikum gelehrt. Die Abschätzung von Messungen unter dynamischen Bedingungen und mit statistischen Fehlern ist einbezogen.

Planung und Prozeßentwicklung fallen unter den Gesichtspunkt Systems Engineering, in welchem ein industrieller Herstellungsprozeß als Summe technischer, ökonomischer und sozialer Faktoren behandelt wird. Jeder dieser Faktoren ist nicht nur Gegenstand einer Analyse (die der meist angewandte Gesichtspunkt in den Studien ist, z.B. in Thermodynamik, Kinetik usw.), sondern auch einer anschließenden Synthese, um ein komplexes System – die Anlage – mit aufeinander einwirkenden Komponenten zu erhalten, das optimal funktioniert. Die Auswahl eines Prozesses aus einer Anzahl möglicher Alternativen ist ein wichtiges Beispiel. Es wäre falsch, anzunehmen, daß Systems Engineering die Art des Chemie-Ingenieurs fundamental geändert hat, da er sich schon immer mit der Synthese und der Ausführung seiner Anlage befaßte; nun aber bietet Systems Engineering einen formalen Mechanismus dafür und offeriert auch einige spezifische Techniken, z.B. Methoden zur Bestimmung der optimalen ökonomischen Arbeitsbedingungen für einen Prozeß. Der Student muß seine Funktion in der Industrie in einem weiten Zusammenhang sehen, mit einer Rangordnung der grundlegenden chemischen Reaktionen zum chemischen Reaktor, zum integrierten Prozeß und seiner Anlage für die Vorbereitung der Reaktanten sowie Trennung und Reinigung der Produkte, zu den Beziehungen dieses Prozesses zu anderen Prozessen, zur Umgebung (Verunreinigungsgefahr, Sicherheit usw.) und natürlich zu den ökonomischen Faktoren und der Struktur der Firma sowie zur jeweiligen Marktlage. Fallstudien sind hier im Unterricht sehr wertvoll.

Die *Trennverfahren oder Einheitsoperationen* beziehen sich auf die Methoden zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen, z.B. Destillation, Kristallisation und Flüssig-Flüssig-Extraktion; Trennung von Gasgemischen, z.B. Absorption und Adsorption; Trennung von Flüssig-Flüssig- und Flüssig-Fest-Gemischen, z.B. Sedimentation, Filtration, Zentrifugation usw. Es besteht keine Notwendigkeit, die Wichtigkeit dieser und gleicher Techniken zur Entwicklung und Behandlung eines chemischen Prozesses hervorzuheben; sie finden verbreitete Anwendung in der Trennung von Zwischen- und Endprodukten.

Austauschvorgänge beziehen sich auf die physikalischen Phänomene von Hydrodynamik, Wärmeaustausch und Diffusion. Die Einflüsse dieser Arten von Phänomenen sind in folgenden Beispielen enthalten: Mischen und Reaktionen in Rührkesseln; Dispergieren und Coaleszenz; Diffusion und Wärmeeffekte in heterogenen Katalysatorteilchen; Grundlagen von verbreiteten Trennprozessen, z.B. Ionenaustausch, Dialyse, Osmose usw.

Die *Reaktionstechnik* verwendet die Kenntnisse von Reaktionsthermodynamik, Mechanismus und Kinetik, zusammen mit physikalischen, Ingenieur- und ökonomischen Faktoren zur Entwicklung, Betrieb und Optimierung von chemischen Reaktoren. Es wird nötig sein, kontinuierliche und diskontinuierliche Reaktionsschemata, Auswahl von Reaktortypen, Vergrößerungsphänomene, z.B. Wärmetransport und Mischeffekte, Kontrolle der Reaktionsselektivität in komplexen Systemen sowie Katalyse und Reaktoren für heterogene Reaktionen in nicht-stationären Reaktorsystemen und Fragen der Reaktorstabilität zu diskutieren. Wie immer im Chemie-Ingenieur-Wesen, müssen detailliert quantitative Dinge, wie Umsatz, Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit, betrachtet werden. Die Behandlung einiger industrieller Prozesse sowie die Lösung diesbezüglicher Probleme durch die Studierenden ist hier eingeschlossen.

Jeder Student muß im 5., 6. und 7. Semester aus einem breiten Angebot mindestens *4 Stunden Wahlfächer* pro Woche belegen. Diese vorgesehene Freiheit in der Wahl wurde von den gegenwärtigen Studierenden und vom Verband der Chemie-Studierenden sehr begrüßt. Die Wahlfächer können die Durchschnittsnote im Schlußdiplom mit etwa 20% beeinflussen. Daher kann der Student wirklich seine Studienrichtung wählen und seinen eigenen Fortschritt beeinflussen. Die Wahlfächer enthalten verschiedene Gebiete der Chemie, wie z.B. mehr Organische Chemie, Instrumentalanalyse, Katalyse, Elektrochemie usw.; der Mathematik, wie z.B. Statistik, und Angewandte Mathematik; der Werkstofflehre und Korrosion; des Chemie-Ingenieur-Wesens; der Volkswirtschaftslehre und des Wirtschaftsrechtes, z.B. Patentrecht; und vieler anderer Gebiete, z.B. Abluft- und Abwasserreinigung. Weitere Gebiete werden folgen. Die Dozenten bieten den Studenten ihre Hilfe bei der Auswahl der Wahlfächer an.

Verteilung der Fächer

Mathematik und Statistik	16%	Einführung	4%
Physik	7%	Trennverfahren	5%
Chemie	27%	Austauschvorgänge	4%
Chemie-Ingenieur-Wesen	37%	Reaktionstechnik	7%
Meß- und Regeltechnik	3,5%	Planung	4%
Wahlfächer	6,5%	Konstruktion	2%
Allgemeine Fächer	3%	Diplomarbeit	11%
	100%		37%

Verteilung von Vorlesungen, Übungen und Praktika

V	38%
U + K	20%
P	29%
Diplomarbeit	13%
	100%

Abb. 4. Verteilung der Fächer

Abb. 4 zeigt die Verteilung der Zeit auf die verschiedenen Fächer und auch auf die verschiedenen Lehrmethoden: Eine normale Studienwoche besteht aus 30 bis 32 Pflichtstunden; der Rest ist frei für private Studien, z.B. in der Bibliothek, Lösung von Übungsaufgaben, usw. Die Verteilung von Vorlesungen, Übungen und Praktika steht in Übereinstimmung mit den Empfehlungen der ETH-Subkommission für Studiengestaltung, wo 48 Stunden pro Woche als normale Belastung für einen Studenten betrachtet werden, plus 2 Stunden pro Woche für Freifächer aus der Philosophischen und Staatswissenschaftlichen Unterabteilung.

Die Verteilung der Zeit auf die verschiedenen Lehrmethoden hat auch andere Konsequenzen. Sie zeigt auch die Gewichtsverteilung zwischen theoretischen Studien und praktischen Arbeiten im Laboratorium sowie das Gewicht, das passiven Studien in den Vorlesungen und aktiven Arbeiten in den Übungen, Kolloquein und Praktika zugeordnet wird. In allen Fächern wird Gewicht auf Praktika, Kolloquien und Übungen gelegt, welche den Studenten in der Anwendung der in den Vorlesungen gehörten allgemeinen Prinzipien und Methoden helfen und zum besseren Verständnis dienen. Es sind dies wichtige Faktoren zur Erreichung eines Gleichgewichtes in einem Studienplan; das Ergebnis ist, daß der Student einen weiten Bereich von Methoden zur Lösung eines aktuellen Problems auf selbständige Art verwenden kann.

3. Allgemeines

Alle Details dieses neuen Studienplanes wurden durch die Arbeitsgruppe für Studienplanreform der Abteilung IV, welche Vertreter der vier großen Laboratorien, der Assistenten und der Studenten umfaßt, diskutiert und koordiniert. Auch die SIA-Kommission zur Ausbildung von Verfahrensingenieuren und verschiedene Firmen der schweizerischen chemischen Industrie beurteilten den Plan. Natürlich wird es einige Jahre dauern, bis die ersten nach diesem Programm ausgebildeten Leute in die Industrie eintreten können. Sie werden als *diplomierte Chemie-Ingenieure* bezeichnet.

Zwei grundlegende Kriterien zur Beurteilung dieses neuen Studienplanes sind:

a) Ausbildung: Ist dies eine gute wissenschaftliche Disziplin?
b) Funktion: Genügt der Studienplan den praktischen industriellen Anforderungen?

Zu Punkt a) ist zu sagen, daß Chemie-Ingenieur-Wesen auf Chemie, Physik und Mathematik basiert, daß der Studienplan dann einer logischen Steigerung der Kenntnisse vom 1. und 2. Vordiplom bis zum Schlußdiplom folgt und daß dieses Gebiet im wesentlichen eine Methodenlehre ist, d.h. es besteht aus gewissen verallgemeinerten Konzepten und Methoden, die breite Anwendungsgebiete aufweisen und nicht auf spezifische Technologien oder spezifische Tatsachen beschränkt sind, die in jedem Fall in 10 bis 15 Jahren veralten. Dies hat praktische Vorteile im Unterricht, indem das Gewicht auf die Anwendung allgemeiner Prinzipien und auf das Gemeinsame der Techniken in den verschiedenen Industriezweigen gelegt wird (z.B. Fluidisation und biochemisches Ingenieur-Wesen). Der Student darf nicht vergessen, daß zur Lösung eines spezifischen praktischen Problems kreatives Vorstellungsvermögen und gute Kenntnisse der spezifischen Technologien zusätzlich zu den allgemeinen Prinzipien notwendig sind. Daher werden praktische Beispiele und Fallstudien in den Unterricht einbezogen, zusammen mit Gelgenheiten zur Lösung von Problemen z.B. in der Diplomarbeit. Weitere Ausbildung und Forschung im Chemie-Ingenieur-Wesen für das Doktorat sind ebenfalls für viele dieser Studenten vorgesehen, da dadurch ihre berufliche Ausbildung vervollständigt und gleichzeitig der Unterricht an der Hochschule bereichert wird. Die Kapazität und der Funktionsbereich, den die Leute später in der Industrie ausfüllen

können, werden ebenfalls erweitert. Das Resultat dieser Ausbildung ist ein Chemie-Ingenieur, der eine Großzahl von wichtigen Methoden beherrscht, welche einen weiten Anwendungsbereich in der chemischen Industrie haben.

Die Antwort auf die funktionelle Frage b) kommt einerseits aus der Betrachtung der studierten Fachgebiete, andererseits aus der Struktur und den Erfordernissen der Prozeßindustrie (inkl. chemische Industrie). Die Struktur hat normalerweise folgende Form:

1. *Forschung*

   z. B. Entdeckung und Synthese neuer Produkte. Dies ist speziell das Gebiet des Forschungschemikers, Biochemikers, Mikrobiologen usw.

2. *Entwicklung*

   - Produktentwicklung: Entdeckung der Eigenschaften neuer Produkte und ihre Anwendung und Entwicklung.
   - Prozeßentwicklung: Konzeption des Herstellungsprozesses im technischen Maßstab und Vergrößerung von Laborforschung.
   - Anlagenentwicklung: Entwicklung neuer und spezialisierter Apparaturen.

   Diese ganze Phase wird getragen von Teams von Spezialisten, in welchen Chemiker und Chemie-Ingenieure eine wichtige Rolle spielen. Der Chemie-Ingenieur wird dabei in der Industrie mit dem Chemiker vor allem auf dem Gebiet der Prozeßentwicklung und Optimierung zusammenarbeiten.

3. *Anlagenentwurf*

   - Prozeßentwurf: Übertragung von Forschungsresultaten und Prozeßentwicklung zu einem Vorschlag für einen Prozeß inkl. Fließbilder, Grunddimensionen oder Prozeßspezifikationen, aber ohne detaillierten Entwurf, für die hauptsächlichsten Teile der Anlage.
   - Anlagenentwurf: detaillierte Bestimmung jedes einzelnen Teiles der Anlage, z. B. mechanische und elektrische Details, Lagertanks, Rohrleitungen, Instrumente usw.

   Dies ist das Gebiet des Chemie-Ingenieurs, des Maschinen-Ingenieurs sowie des Elektro-Ingenieurs.

4. *Produktion*

   - Produktionsleitung: gesamte Verantwortung für die Produktion (Qualitätskontrolle, Personal usw.).
   - Entwicklung: technische Aspekte der Produktion, z. B. Optimierung und Wirtschaftlichkeit.

   Diese Funktionen werden von Chemikern und Chemie-Ingenieuren ausgeübt.

5. *Spezielle Dienste*

   Einige Chemie-Ingenieure arbeiten auch in der Patentabteilung, für die Sicherheit, im Computer-Zentrum, im technischen Dienst für die Kundenberatung und Produktanwendung, usw.

Es besteht kein Zweifel, daß die schweizerische chemische Industrie in ihrem Wachstum und dem vielgestaltigen internationalen Markt wünscht, eine bestimmte Anzahl von Chemie-Ingenieuren einzustellen, welche die oben beschriebenen Funktionen erfüllen. Es ist zu hoffen, daß die Bedürfnisse der Industrie für eine größere Zahl von Chemie-Ingenieuren und die Möglichkeiten zum Studium dieser Richtung an der ETH auch an den Mittelschulen bekanntgemacht werden.

Die Ausbildung zum Chemiker an der Höheren Technischen Lehranstalt (HTL)

Von H. KÜHNE
Kantonales Technikum Burgdorf

Um die Gefahr der Wiederholung von bereits Gesagtem zu vermeiden, will ich mich auf einige wenige – aber wie mir scheint – wesentliche Punkte zum Thema «Ausbildung des Chemikers an einer HTL» beschränken. Wenn ich meine Aufgabe nicht eng begrenzt, sondern auch allgemeine Aspekte der Ausbildung berücksichtigend aufgefaßt habe, so nicht zuletzt deshalb, weil ich der Meinung bin, daß die Methoden der Ausbildung und Wissensvermittlung auf allen Schulstufen neu überdacht werden müssen und daß alle Schultypen mit ähnlichen Problemen konfrontiert werden. Aus diesem Grund sollen im folgenden auch gewisse Aspekte der Pädagogik in einer dynamischen und immer intensiver durch Wissenschaft und Technik geprägten Welt zur Sprache kommen.

Abschließend möchte ich die wachsende Bedeutung, die den allgemeinbildenden Fächern an unseren technischen Schulen zukommt, am Beispiel der Staatskunde skizzieren.

Nachdem vieles an unseren Schulen in Fluß geraten ist, kann es sich bei meinen Ausführungen nur um Momentaufnahmen handeln. Alles ist in Bewegung, alles

ändert sich, und wir können nur hoffen, daß damit auch ein Fortschritt verbunden ist. Ich setze in Ihrem Kreis die Akzente ganz bewußt etwas skeptisch, weil Naturwissenschafter und Techniker – von Ausnahmen abgesehen – mit guten Gründen fortschrittsgläubig sind. Schließlich können Sie stolz auf die Leistungen in Ihren Disziplinen sein, was hiermit ohne jede Zweideutigkeit festgehalten sein soll.

Nur meine ich, daß sich nicht alles quantifizieren, messen und regeln läßt. Es gibt auch eine Qualität, etwas Unberechenbares in der menschlichen Existenz, dem nicht ausschließlich mit naturwissenschaftlichen Methoden beizukommen ist.

Es ist kaum zu übersehen, daß die rasante technisch-industrielle Entwicklung auch ihre Nachteile hat, woraus – wie man heute sagt – Sachzwänge resultieren, die uns viel Mühe und Sorge bereiten. Außerdem macht sich vermehrt ein Vorurteil gegenüber Naturwissenschaften und Technik breit – und zwar nicht nur in gewissen Kreisen unserer Jugend –, was keinesfalls unterschätzt werden sollte.

Wenn jetzt folgendermaßen argumentiert wird: Das ist alles nicht so schlimm, denn Wissenschaft und Technik liefern uns auch die Mittel und Verfahren, mit den Schwierigkeiten beim Aufbau der Infrastruktur und mit den Problemen gesellschaftspolitischer Natur – z. B. dem Ausbau unserer Schulen – fertig zu werden, so vergißt man, daß große Hindernisse – zum Teil recht diffiziler Natur – auf ideologischer, wirtschaftspolitischer und institutioneller Basis die notwendige Hilfestellung durch Wissenschaft und Technik erschweren, wenn nicht gar verhindern.

Insbesondere meine ich, daß die Festlegung der Ziele und die Suche nach Alternativen bei der Lösung gesellschaftspolitischer Probleme die Existenz eines Wertsystems voraussetzen, damit die Prioritäten entsprechend gesetzt werden können. Verstaubte Ideologien, die meist nur noch der Tatsachenverschleierung dienen und deren man sich von Fall zu Fall bedient, sind kein Ersatz für ein Wert- oder Koordinatensystem.

Wachstum, Expansion, Konzentration, Reorganisation und was es sonst alles gibt, werden so zum Selbstzweck und zur leeren Betriebsamkeit, denn man kann komplexe gesellschaftliche Systeme nicht ohne ein wirksames Koordinatensystem und einzig auf Grund von Sachzwängen optimieren. Hier hat die Wissenschaft ihre Grenzen, denn das Ziel, wohin uns der Weg führen soll, müssen wir uns schon selber stecken, was letztlich eine Frage des politischen Willens ist. Wissenschaft und Technik können uns allenfalls aufzeigen, wie das anvisierte Ziel am wirkungsvollsten zu erreichen ist.

Welche Zielsetzungen, welche Prioritäten sind bei der Festlegung eines Ausbildungsplanes für den Chemiker HTL unter den derzeitigen Bedingungen zu berücksichtigen? Welche Fächer und Stoffgebiete sollen maximiert bzw. minimiert werden? Sollen Entscheide nur auf Grund von Sachzwängen, Nützlichkeitserwägungen, Sonderwünschen erfolgen, oder müssen auch in diesem Fall Wertvorstellungen für die Zielsetzung vermehrt berücksichtigt werden?

Von der Auswertung einer Rundfrage vom März 1968, welche sich an Absolventen des Technikums Burgdorf gerichtet hat, sind nachfolgend die wichtigsten Ergebnisse zusammengestellt*.

Zahl der verschickten Fragebogen:		306	
Zahl der eingegangenen Antworten:		172	= 56,2%
Aufstellung nach Jahrgängen:			
1900–1909		6	= 3,5%
1910–1919		17	= 9,9%
1920–1929		48	= 27,9%
1930–1939		53	= 30,8%
1940–1949		48	= 27,9%
Weiterausbildung:			
Fachkurse kürzerer Dauer		61	= 35,5%
Universitätsstudium		22	= 12,8%
ETH-Studium		2	= 1,2%
Studien mit Dr.-Abschluß		12	= 7,0%
Führungskurse		16	= 9,3%
Sprachkurse		9	= 5,2%
Keine Weiterausbildung		74	= 43,0%
Tätigkeit nach der Diplomierung: (gegenwärtige Stelle)			
Organische Industrie (total 147 = 85,5%)	VT-Entwicklung	37	= 21,5%
	Betrieb	34	= 19,8%
	Forschung	25	= 14,5%
	Analytik	21	= 12,2%
	Verkauf, Administration	14	= 8,1%
	Applikation	10	= 5,8%
	Verschiedenes	6	= 3,5%
Anorganische Industrie (total 21 = 12,2%)	Analytik	15	= 8,7%
	VT-Entwicklung	4	= 2,3%
	Betrieb	1	= 0,6%
	Verkauf	1	= 0,6%
Nicht mehr beruflich tätig		2	= 1,2%
Im Weiterstudium		2	= 1,2%
Im Kanton Basel tätig		52	= 30,2%
Im Kanton Bern tätig		33	= 19,2%
In anderen Kantonen tätig		67	= 38,9%
Im Ausland tätig		16	= 9,3%
Nicht mehr beruflich tätig		2	= 1,2%
Im Weiterstudium		2	= 1,2%

Als besonders wertvoll haben sich in 130 Antworten folgende Fächer erwiesen (Anzahl Male, die das betreffende Fach aufgeführt wurde):

Organische Chemie	79	= 45,9%
Physikalische Chemie (inkl. Praktikum)	62	= 36,1%
Analytische Chemie	56	= 32,6%
Organische Technologie	27	= 15,7%
Mathematik	26	= 15,1%
Physik	22	= 12,8%
Organisches Praktikum	21	= 12,2%
Anorganische Chemie	17	= 9,9%
Allgemeinbildung	14	= 8,1%

* Der Autor dankt Herrn Dr. JAKOBER, Dozent an der Chemie-Abteilung des Technikums Burgdorf, für das Überlassen der Unterlagen.

Verfahrenstechnik	13 =	7,6%
Technisches Zeichnen	13 =	7,6%
Anorganische Technologie	12 =	7,0%
Englische Sprache	11 =	6,4%
Anorganisches Praktikum	7 =	4,1%
Deutsche Sprache	7 =	4,1%
Französische Sprache	7 =	4,1%
Elektrotechnik	6 =	4,0%
Meß- und Regeltechnik	3 =	1,7%
Kernphysik	1 =	0,6%

Total 134 = 77,9% der Antwortenden haben sich zur Frage nach den vermißten Unterrichtsfächern geäußert, welche nach ihrer Meinung vermehrt gepflegt werden müßten:

Verfahrenstechnik	58 =	33,7%
Betriebslehre (Personalführung, Operations Research, Kalkulation usw.)	51 =	29,6%
Moderne Analysenmethoden	31 =	18,0%
Mathematik	25 =	14,5%
Moderne allgemeine Chemie	18 =	10,5%
Literaturarbeiten	17 =	9,9%
Englisch	26 =	15,1%
Physikalische Chemie	15 =	8,7%
Physik	15 =	8,7%
Französische Sprache	15 =	8.7%
Elektronik	11 =	6,4%
Meß- und Regeltechnik	11 =	6,4%
Deutsche Sprache	10 =	5,8%
Verfahrenstechnisches Praktikum	9 =	5,2%
Biologie oder Biochemie	8 =	4,6%
Material- und Korrosion	8 =	4,6%
Organische Chemie	8 =	4,6%
Maschinen- und Apparatebau	7 =	4,1%
Isotopenchemie und Kernphysik	4 =	2,3%
Italienische Sprache	4 =	2,3%
Physikalisches Praktikum	2 =	1,2%
Technologie	2 =	1,2%
Textil- und Farbenchemie	2 =	1,2%
Lebensmittelchemie	2 =	1,2%
Mineralogie	2 =	1,2%
Kunststoffchemie	2 =	1,2%
Organisch-chemisches Praktikum	2 =	1,2%
Metallographie	1 =	0,6%
Mikroskopie	1 =	0,6%
Russische Sprache	1 =	0,6%

Anläßlich einer Diskussion mit den Studenten unserer Chemieabteilung über eine eventuelle Vermehrung allgemein bildender Fächer auf Kosten eines gewissen Fachunterrichts ergaben sich ebenfalls interessante Aspekte, wobei die Meinungen zum Teil stark auseinandergingen.

Einig war man sich hinsichtlich eines vermehrten Unterrichts in der englischen Sprache und in der Abschaffung des Fachzeichnens. Vermehrter Deutsch- und Staatskundeunterricht wurden – von Ausnahmen abgesehen – mit Skepsis bis offener Ablehnung quittiert. Es scheint, daß die Jugend an unsern HTL mehrheitlich eine äußerst pragmatische Einstellung besitzt, was auch in den Begehren ihrer Studentenorganisationen zum Ausdruck kommt. Erleichterungen des Studiums, Prüfungen, Klausuren und das Absenzenwesen stehen im Vordergrund der Bemühungen. Allerdings sind Unterschiede von HTL zu HTL unverkennbar.

Interessante Aufschlüsse resultieren aus einer in der Bundesrepublik Deutschland durchgeführten Umfrage, deren Ergebnisse kürzlich in der *Chemiker-Zeitung 93* (1969) 683 veröffentlicht wurden.

100% der in der Industrie tätigen Chemiker sind der Meinung, daß alle Chemiestudenten auf der Universität an wirtschafts- und sozialwissenschaftlichen Vorlesungen und Übungen teilnehmen sollten. Jedoch nur 60 bis 70% der Chemiestudenten und Doktoranden konnten sich dieser Ansicht anschließen. Die Bedeutung der wirtschafts- und sozialwissenschaftlichen Disziplinen wird demnach vom Industriechemiker anders bewertet als vom Doktoranden und Studenten.

Vom Fachlehrer darf man schließlich erwarten, daß er eine Vorstellung vom Unterrichtsziel hat, wobei er sich natürlich auf gewisse äußere Gegebenheiten stützen muß. Wirft man einen Blick in die Inseratenspalten unserer Zeitungen, so ist man immer wieder erstaunt über die Mannigfaltigkeit des Stellenangebots. Kontakte mit Ehemaligen und die Umfrage vom März 1968 zeugen ebenfalls von der breiten Streuung der Tätigkeitsgebiete unserer Absolventen. 5% der Befragten vermißten z. B. Biochemie und Biologie als Unterrichtsfach an der HTL. Abgesehen davon, daß die Fachleute für diesen spezialisierten Unterricht an einer HTL im allgemeinen fehlen, wende ich mich persönlich gegen jede weitere Auffächerung des Unterrichts, weil wir damit unsere Studenten – dazu unter den modernen Lebensbedingungen – überfordern. Wir sollten vielmehr ausgewählte Beispiele aus Spezialgebieten an geeigneter Stelle in bereits vorhandene Fächer zu integrieren suchen. Jedenfalls müssen Lehrkörper und die Verantwortlichen in den Aufsichtsbehörden sorgfältig abwägen, bevor man den Spezialwünschen, die von allen Seiten kommen, Rechnung trägt. So wie ich die Entwicklung beurteile, dürfte man auch an den Hochschulen zukünftig, während des sogenannten Grundstudiums, vermehrt an eine Schwerpunktsbildung und Konzentration auf bestimmte Fächer denken, wobei Spezialvorlesungen den oberen Semestern und Doktoranden vorbehalten sind.

Man begegnet immer wieder dem Argument, der Unterricht an einer HTL habe praxisnah zu sein, dort würde also der Praktiker ausgebildet. Im Gegensatz dazu resultiere aus dem Hochschulstudium der Wissenschafter, der sich schließlich der Forschung verpflichtet fühlt. Ich halte dies für ein Mißverständnis bzw. für eine recht künstlich und fragwürdig gewordene Differenzierung.

Wer in einem synthetischen Industrielaboratorium arbeitet, der ist in der Forschung tätig, und man sollte fast annehmen, daß es nur dort faszinierende und mit wissenschaftlichen Methoden zu bearbeitende Probleme gibt. Abgesehen davon, daß der Eingeweihte weiß, daß dem gar nicht immer so ist, dürften praktisches Geschick, Sinn für Personalbehandlung, für Kostenprobleme und überhaupt realisierbare Projekte dem sogenannten Forschungschemiker kaum zum Nachteil gereichen. Die aus einer solchen Differenzierung resultierenden Vorurteile können so ausgeprägt sein, daß sich

der Student manchmal schwer davon überzeugen läßt, daß z.B. die Anwendungstechnologie von Kunststoffen oder das Färben und Hochveredeln von natürlichen und synthetischen Fasern eine höchst faszinierende Aufgabe sein kann. Die sich auf diesen Gebieten stellenden Probleme werden heute mit modernen wissenschaftlichen Methoden angegangen, wobei das handwerkliche oder rein empirische Moment immer stärker in den Hintergrund tritt. Auch der Klein- und Mittelbetrieb sieht sich zunehmend dazu gezwungen, sich wissenschaftlicher Methoden zu bedienen. In der Bundesrepublik Deutschland gab es 1967 noch etwa 100 handwerkliche Gerbereien, während etwa 250 Groß- und Mittelbetriebe gestützt auf die moderne Lederforschung arbeiten. Auf dem Lack- oder Textilsektor haben wir entsprechende Verhältnisse.

Um noch einmal zusammenzufassen: Ich halte die wertende Katalogisierung nach Theoretiker und Praktiker – ganz gleichgültig, welcher Seite man die größere Bedeutung beimessen will – für unglücklich. Die Verfahrensweisen zur Lösung eines Problems verlangen zunehmend die Fähigkeit der Abstraktion, die Fähigkeit, in Modellen zu denken, und schließlich immer wieder die praxisnahe Bezugnahme auf den konkreten Einzelfall. Hypothese, Beobachtung des Details, Dokumentation, Experiment, Quantifizierung, Koordination der experimentellen oder dokumentarischen Resultate, Verifizierung, Falsifizierung, Analogieschlüsse sowie Kenntnis und Festlegung der Grenzen einer Methode beanspruchen gleichermaßen den Theoretiker und den Praktiker in uns. Selbstverständlich sind diese Eigenschaften in jedem einzelnen nach Neigung und Fähigkeit ungleichmäßig angelegt. Daraus ergibt sich dann eben die Notwendigkeit einer Zusammenarbeit. Ich bin an der HTL immer wieder ausgesprochen theoretisch Begabten begegnet, und nicht jeder Hochschulabsolvent ist in der sogenannten Forschung glücklich. Müßte man nicht folgendermaßen argumentieren: Gerade weil die Vorbildung des HTL-Studenten stark praxisorientiert ist, muß das Studium auch die Fähigkeit der Abstraktion pflegen?

Ziemlich sicher werden zukünftig auch die Lernziele der Volks- und Gewerbeschulen unter diesem Gesichtspunkt neu überdacht werden müssen, denn die Schulstufen hängen ja irgendwie zusammen. Abgesehen davon entlassen wir den jungen Menschen in ein Leben mit einer zunehmend durch Wissenschaft und Technik rationalisierten Welt. Diesen zunehmend rational angelegten Lebensverhältnissen – ganz gleichgültig, wie der Beruf aussieht – muß in der Ausbildung entsprochen werden können, d.h. der Mensch muß – soll er nicht zunehmend im Beruf und als Staatsbürger überfordert oder als Mensch manipulierbar – in den kritischen und methodischen Denkweisen der Wissenschaft geschult werden. Die Schule muß das wissenschaftliche Verfahren elementarisieren und z.B. ein Modell so anlegen, daß es nach oben und in die Breite einen Ausbau erlaubt, d.h. daß es von Schulstufe zu Schulstufe in zunehmend differenzierterer Form Verwendung finden kann. Hier sehe ich auch eine Aufgabe der Hochschulpädagogik, nämlich die Wissenschaften so für den Lernprozeß zu strukturieren, damit ihre wichtigsten Grundverfahren, Probleme, Prinzipien und Anwendungszwecke in elementarer Form verstanden werden können. Konkret würde dies einen massiven Stoffabbau erfordern, was ohne Qualitätsverlust dann möglich ist, wenn der Stoffauswahl und den Querverbindungen zu den Nachbardisziplinen größere Aufmerksamkeit geschenkt wird.

Das Schaffen von Erkenntnis anstelle von Stoffhuberei aus zusammenhanglosen Kenntnissen, die rasch vergessen werden, muß vermehrt Ziel des Unterrichts auf allen Schulstufen werden.

Der Eintritt in die Chemieabteilung einer HTL ist mit einer Aufnahmeprüfung verbunden, wobei in Burgdorf u.a. die Interpretation eines anorganischen und organischen Experiments verlangt wird. Kürzlich erhielten wir den Besuch eines Vaters in Begleitung seines Sohnes, der vor einem Jahr u.a. über die Interpretation einer Bromierung gestolpert ist. Auf die Frage, ob er als Laborant Richtung A wenigstens eine bescheidene präparative Ausbildung während der Lehrzeit genossen habe, lautete die Antwort: «Das erste Präparat habe ich anläßlich meiner Lehrabschlußprüfung hergestellt.»

Dies ist kein Einzelfall, und man begegnet immer wieder dem HTL-Studenten mit abgeschlossener Laborantenlehre, der selbst eine einfache Destillation noch niemals selbstständig durchgeführt hat. Sicher – diese Tatsache ergibt kein Kriterium für den zukünftigen qualifizierten Chemiker, aber sie ist immerhin bezeichnend.

Andererseits wird man immer wieder darüber in Erstaunen versetzt, was und wieviel unsere Lehrlinge an Reaktionsabläufen zu verdauen haben. So sind z.B. vier gängige Alkansynthesen keine Seltenheit, und Sie können versichert sein, daß deren Kenntnis nicht lange vorhält. Noch vor wenigen Jahren habe ich diese Übung selbst am Technikum praktiziert, bis ich mich schließlich von der Routine freimachen konnte, indem ich die ständig anwachsende Stoffmenge vermehrt unter dem Gesichtspunkt der Schaffung von Erkenntnismöglichkeiten sondierte und präsentierte.

Warum füttert man diese jungen Leute mit allzuvielen Einzelfakten und Reaktionen? Warum trifft man keine kleine, dafür exemplarische Auswahl und behandelt diesen Stoff mit einer Gründlichkeit, die der Aufnahmekapazität dieser Schulstufe adäquat ist? Welche Erkenntnismöglichkeiten können z.B. aus der tieferen Behandlung einer Veresterung, einer Nitrierung gewonnen werden, indem man statt je fünf Minuten vielleicht eine Stunde oder mehr dafür aufwendet? Abschließend kann für den aufgeweckteren Schüler auf ähnlich verlaufende Reaktionen hingewiesen werden. Hat man einmal die Neugier der Fähigsten geweckt, so ist man immer wieder überrascht, zu sehen, was für Energien und Interessen sie zu entwickeln vermögen. Die

Aufnahmeprüfung ins Technikum müßte geschickt dieser Art Vorbildung angepaßt und die Fähigkeit, in Analogien zu denken, auf Kosten der repetitiven oder angelernten Fähigkeiten geprüft werden. Würde dies nicht eine Einschränkung der Lehrfreiheit oder wenigstens eine Koordination der Stoffpläne erfordern?

Zum zweiten würde ich bedingungslos ja sagen, und zum ersten – so glaube ich – hat es die Lehrer- und Dozentenschaft selbst in der Hand, in welcher Richtung die endgültige Weichenstellung einmal erfolgen wird. Ich weiß, daß sich hinter der Formel «Lehrfreiheit» viel Unzulänglichkeit und Bequemlichkeit zu verstecken vermögen. Trotzdem möchte ich ganz allgemein für die Lehrfreiheit plädieren, und zwar gerade, weil alles in Fluß geraten ist. Ich betone dies in dem Bewußtsein, daß damit eine große Verpflichtung verbunden ist. Keine Freiheit ohne Bindung, und dies bedeutet eine hohe Verantwortungsbereitschaft bei der Wissensvermittlung, die nach bestem Wissen und Gewissen unter den heutigen neuartigen Bedingungen optimal zu gestalten ist. Es erfordert eine ständige und intensive Weiterbildung, die in den technischen Fächern nur mit Hilfe der Industrie erfolgen kann. Im weiteren sollte dem pädagogischen Moment größere Bedeutung beigemessen werden, d.h. der Fachmann einerseits und Pädagoge andererseits muß in einem vernünftigen Verhältnis zueinander stehen. Merkwürdigerweise sind wir besonders stolz auf unsere fachmännische Komponente, während unter den heutigen Bedingungen auch an einer Fachschule gerade dem pädagogischen Geschick immer größere Bedeutung zukommt. Was damit gemeint ist, habe ich vorhin versucht zu konkretisieren. – Eine Kurzformel könnte ungefähr folgendermaßen lauten: Exemplarische Wissensvermittlung, Kunst des Weglassens und das Herstellen von Querbeziehungen. Weiterhin möchte ich für eine intensivere Zusammenarbeit unter den Kollegen und für vermehrte Kooperation zwischen den Teildisziplinen plädieren, was bei dem bekanntlich so ausgeprägten Individualismus der Dozentenschaft gar nicht so selbstverständlich ist.

Verantwortungsbereitschaft verlangt auch ein Hintanstellen persönlicher Liebhabereien und Steckenpferde bei der Stoffauswahl und Unterrichtsgestaltung. Kostenbewußtes Handeln bei der Anschaffung von Apparaten und Literatur sowie unter der Überschrift «Weiterbildung» müssen zur Selbstverständlichkeit werden.

Eine Erschwerung für die optimale Unterrichtsgestaltung resultiert sicher aus der rasanten Entwicklung unseres Fachgebietes. Der anfallende und zu verarbeitende Stoff läßt sich nur noch mit viel gutem Willen

Lehrplan Abteilung Chemie
(Entwurf für I, III und V im Sommer vom 13. Mai 1970)

	Unterrichtsfächer	I	II	III	IV	V	VI
	Deutsch	4	5				
V	Englisch		4	3	3		
V	Mathematik	6	4	4	4		
	Geometrie	4	2				
V	Physik	6	4	7			
	Staats-, Wirtschafts- und Rechtskunde				2	2	2
	Betriebslehre inkl. Betriebspsychologie				2		2
V	Allgemeine und anorganische Chemie	6	4	2			
V	Analytische Chemie	2	2	3			
	Organische Chemie			3	5	4	
	Chemie organischer Naturstoffe						2
	Organische Technologie				2	2	2
	Physikalische Chemie		4	3	2	1	2
	Chemie-Ingenieur-Technik (CIT)			3	5	5	3
	Praktikum:						
V	Allgemeine anorganische und analytische Chemie	8	8	10	8* + 8* + 4*		
	Organische Chemie inkl. qualitative organische Analyse					16	11 + 4
	Physik				4*		
	Physikalische Chemie					8*	8*
	Chemie-Ingenieur-Technik					8*	8*
	Total	36	37	38	37	38	36

Wenn das Schuljahr zu 39 Wochen angenommen wird, ergeben sich:

	4329,0 Unterrichtsstunden
Davon obligatorische Sprachen	370,5 Lektionen
Allgemeinbildende Fächer nach BIGA	156,0 Lektionen
	526,5 Lektionen

* Halbe Klassen.
V Im Vordiplom, nach dem IV. Semester, geprüft.

kanalisieren und für den Unterricht optimieren. Deshalb müssen für die Weiterbildung der Chemiedozenten an den HTL neue Wege gefunden werden, und wir sind in Burgdorf der Meinung, daß mit Stundenreduktionen wenig geholfen wird, sondern daß nur noch der periodische und gezielte Studienurlaub der Sache dienlich sein kann.

Nachdem bereits Professor BOURNE die Bedeutung und Gestaltung des Chemie-Ingenieur-Wesens ausführlich dargestellt hat, sei dazu nur soviel gesagt, daß in Burgdorf zukünftig die Verfahrenstechnik einschließlich Reaktions-, Meß- und Regeltechnik, Werkstoffkunde, Betriebslehre mit Betriebssicherheit und Betriebspsychologie mit 20 Stunden dotiert sind. Nach Fertigstellung des Ergänzungsgebäudes für die Abteilung Chemie wird ein verfahrenstechnisches Praktikum von 8 Stunden im 5. und 6. Semester eingeführt werden. Auf anorganische Technologie, Fachzeichnen, Metallkunde und Kernphysik als speziell geführte Fächer will man verzichten.

Der oben wiedergegebene neue Studienplan bedarf noch der abschließenden Diskussion und der Genehmigung durch die oberen Instanzen.

Nachdem die bestehenden Techniken in Winterthur und Burgdorf primär Chemiker und erst sekundär Verfahrenstechniker ausbilden, stellt sich immer die Frage nach den Grenzen der Aufnahmefähigkeit. Ein Chemiker kann nicht gleichzeitig ein halber Maschineningenieur sein. Der natürliche Gesprächspartner des Chemikers mit Schwerpunkt Verfahrenstechnik in der Industrie ist somit der Absolvent der Abteilung Maschinenbau mit vermehrter Ausbildung in Chemie-Ingenieur-Technik. Dieser Partner ist in der Schweiz noch nicht vorhanden, was in Zukunft eine Lehrplangestaltung an den Abteilungen Maschinenbau der HTL vermehrt berücksichtigen müßte. Gleichzeitig könnten dadurch auch die Einrichtungen der verfahrenstechnischen Abteilungen besser ausgenützt werden.

Es wird Ihnen aufgefallen sein, daß man auf den Unterricht in organischer Technologie nicht verzichtet hat. Die deskriptive Unterrichtung in den verschiedenen Herstellungstechniken chemischer Produkte ist sicher nicht mehr gerechtfertigt, zumal hier die Verfahrenstechnik viel wirksamer einspringen kann. Dafür müßte man sich zukünftig bei der Gestaltung der organischen Technologie als Unterrichtsfach vermehrt der Anwendung chemischer Produkte auf den verschiedensten Einsatzgebieten annehmen. In vielen Klein- und Mittelbetrieben sowie in den Applikations- und Verkaufsabteilungen der Großbetriebe ergeben sich für den HTL-Absolventen wichtige und interessante Betätigungsmöglichkeiten. Ich denke hier an die bereits erwähnte Bearbeitung von Kunststoffhalbfabrikaten, u.a. auch auf dem Lack-, Kleb- und Anstrichsektor, an die Hochveredlung, das Färben und Drucken von Textilien und andern Materialien, den Einsatz von grenzflächenaktiven Verbindungen, Komplexbildnern, Stabilisatoren, Inhibitoren und andern Zusätzen auf den verschiedensten Anwendungsgebieten.

Auch hier gilt für die Vermittlung des Stoffes der Grundsatz: keine Aufzählung der Fakten, sondern die Erarbeitung von Erkenntnissen anhand ausgewählter Beispiele. So lassen sich – um nur ein Beispiel zu erwähnen – die folgenden Themen miteinander kombinieren: nukleophile Substitution am Benzolring, das Verhalten von N-Heterozyklen als Aromaten mit Elektronendefizit und schließlich das Färben mit Reaktivfarbstoffen auf Baumwolle und Wolle sowie die zugehörigen Nebenreaktionen.

Einzelfakten sind für den Spezialisten von eminent praktischer Bedeutung. Das Hauptziel des Unterrichts muß jedoch darin bestehen, die verbindenden Faktoren deutlich herauszuarbeiten, wodurch automatisch ein abstrahierendes Element in der Unterrichtsgestaltung an Bedeutung gewinnt. Es ist übrigens immer wieder interessant, die Entwicklung einer Klasse zu verfolgen. Einerseits vermag der HTL-Student in den ersten Semestern der vermehrten Abstraktion nur mühsam zu folgen, während er andererseits in den oberen Semestern durch das gewachsene Abstraktionsvermögen zu interessanten Fragestellungen befähigt wird. Selbstständiges Denken und das Herstellen von Querbeziehungen äußern sich in einem gewachsenen Problembewußtsein. Somit werden die vermittelten Fakten zu allgemeinen, das chemische Denken stimulierenden Aussagen, die dem zukünftigen Chemiker unabhängig von seinem Einsatzgebiet in der Praxis dienlich sind.

Psychologisch ist diese Entwicklung für Schüler und Lehrer mit gewissen Schwierigkeiten verbunden. Der Umfang des vermittelten Stoffes, der kurzfristig und unmittelbar feststellbar in der Praxis eingesetzt werden kann, schrumpft zusammen. Jeder Lehrer möchte aber seinem Schüler eine möglichst vielseitige, handfeste und direkt verwertbare Hilfestellung leisten.

Andererseits wird auch das Einsichtsvermögen des Schülers strapaziert, und nur das Vertrauen in die Anstrengungen, denen sich die Träger unserer Schulen zu unterziehen gewillt sind, kann das Selbstvertrauen bewirken, das der Absolvent beim Übertritt in die Praxis so dringend benötigt. Dies gilt nicht nur für die Stoffinhalte, sondern heute ganz generell und vermehrt für die innere und äußere Gestaltung aller Schulstufen- und Schultypen. Wie sieht unsere Arbeitswelt in zehn, zwanzig oder gar dreißig Jahren aus? Welche Berufe werden verschwinden, welche an Bedeutung gewinnen? Ausbildungsinvestitionen zahlen sich immer relativ spät aus, und Fehlinvestitionen auf diesem Gebiet haben neben den finanziellen gewichtige menschliche Konsequenzen.

Für die Schulung der Zusammenarbeit sind die Praktika geeignet, was allerdings eine gewisse Homogenität in der Arbeitsintensität der Praktikanten voraussetzt. Zum Beispiel werden im organischen Labor für bestimmte Arbeiten drei bis vier Praktikanten zu einem Team zusammengefaßt. Die gemeinsame Bearbeitung eines bestimmten Reaktionstypus (Nitrierung, Haloge-

nierung, Diazotierung usw.), aber unter Verwendung verschiedener ausgewählter Ausgangsmaterialien durch die einzelnen Partner der Arbeitsgruppe, vermittelt Einsichten in die Vielfältigkeit, in die Variationsfähigkeit einer Reaktion. Die Gefahr, daß man eine Arbeitsvorschrift mechanisch und gedankenlos kopiert, wird auf diesem Weg ebenfalls vermindert. Eine entsprechende Zusammenarbeit läßt sich auch bei der Bearbeitung analytischer Probleme realisieren. Besonders speditive Praktikanten können mit zusätzlichen Aufgaben betraut werden.

Ich habe bereits zu Beginn meines Vortrags erwähnt, daß unsere Studenten die beabsichtigte Ausweitung der Stundenzahl in den allgemein bildenden Fächern mit Zurückhaltung bis Ablehnung aufgenommen haben. Dies betrifft speziell die Fächer Deutsch und Staatskunde, wobei letztere zukünftig als Staats-, Wirtschafts- und Rechtskunde bezeichnet und betrieben werden soll. Sie können auch hier wiederum die Tendenz erkennen, dort, wo es möglich und sinnvoll ist, Einzelfächer zu integrieren und wenn möglich durch *einen* Dozenten unterrichten zu lassen. Ich glaube nicht, daß unsere Absolventen *eine Systematik* der Rechts-, Staats- und Wirtschaftskunde sowie eventuell noch der Geschichte benötigen. Dieser Gefahr der Spezialisierung und Formalisierung hoffen wir auf diesem Weg zu begegnen. Die Vermehrung der Stundenzahl für die allgemeinbildenden Fächer (Staats-, Wirtschafts- und Rechtskunde z.B. von 2 auf 6 Stunden) beruht auf einem Beschluß des BIGA, der eine bestimmte Relation zwischen der Stundenzahl in den allgemeinbildenden und den Fachfächern verlangt.

Die Bedenken unserer Studenten richteten sich gegen den Abbau der Fachfächer, z.B. zugunsten der Staatskunde.

Nachdem ich vehement die neue Regelung befürwortete und u.a. mit der Notwendigkeit eines vermehrten Engagements der technischen Intelligenz als Staatsbürger wowie als Übersetzer komplizierter technischer Zusammenhänge für die Öffentlichkeit und als Berater politischer Gremien begründete, entspann sich eine lebhafte Diskussion. Darin kam zum Ausdruck, daß unsere Studenten recht hohe Ansprüche und Erwartungen an die Möglichkeiten und Qualität eines staatsbürgerlichen Unterrichts stellen. Dabei ist mir eines ganz klar geworden, daß eine Ausweitung der Staatskunde aus rein taktischen Motiven beidseitig enttäuschen müßte. Nur das persönliche Engagement des Lehrers dürfte uns volle Hörsäle und keine «Schwänzstunden» garantieren.

Ich glaube, wir sollten die Jugend rechtzeitig zu unseren Vertrauten – zu «Eingeweihten» machen.

Wie und auf welchen Umwegen pflegen sich z.B. machtvolle Interessen durchzusetzen? Mit welchen Argumenten werden sie motiviert? Warum erfolgt im einen Fall die Interpretation eines Gesetzes unter streng formaljuristischen, im andern Fall nach recht weitherzigen Gesichtspunkten? Es sind wohl Ideen, welche die Welt bewegen, aber Ideologien, welche der Tatsachenverschleierung dienen. Eingebettet in die Unterrichtung des äußeren Rahmens unserer Institutionen, müßte eine dermaßen verstandene Staatskunde auf lebhaftes Interesse stoßen und die schweizerische Innenpolitik mindestens so attraktiv machen, wie es bereits die Weltpolitik für unsere Jugend ist.

Die Jugend reagiert normalerweise ausgesprochen idealistisch, und entsprechend ist schließlich ihre Enttäuschung, wenn sie die Welt ganz anders erfährt. Dieser Prozeß beginnt im Zeitalter der Massenmedien relativ früh. Die einen, die Mehrzahl, werden sich arrangieren, die andern sind voll Mißtrauen und werden jetzt Macht gleich Machtmißbrauch und Interessen gleich Interessenmißbrauch schlechthin setzen. Daraus resultieren Forderungen, die man nur als Auswüchse einer Demokratisierung bezeichnen kann und welche zunehmend die Funktionsfähigkeit der Institutionen erschweren, was uns tagtäglich in Deutschland vordemonstriert wird.

Skepsis gegenüber gängigen Ideologien, die für den Hausgebrauch bestimmt sind, sowie ein realistisches Einschätzen der wirksamen Interessen sollten frühzeitig geübt werden. Diese Art der Aufklärung hat etwas mit der schon etwas länger empfohlenen und gepflegten Aufklärung gemeinsam – sie erlaubt und ermöglicht Distanz. Sie erhöht die Resistenz gegenüber den Einflüsterungen durch neue Propheten oder Ideologen – gleichgültig, aus welchem Lager sie kommen – und erlaubt die eigenen Interessen rechtzeitig als solche zu erkennen und zu durchschauen sowie ihnen mit der nötigen Distanz zu begegnen. Auch junge Menschen haben schon recht handfeste Interessen, welche sie – ohne es zu merken – hinter allgemeinen Motiven zu verstecken wissen.

Distanz gegenüber den Realitäten des Lebens führt nicht direkt auf die Straße – die geborenen Agitatoren sind zum Glück selten –, sondern erhöht das Interesse für die Spielregeln, um deren Verbesserung man sich zunächst einmal bemühen wird.

Es wird immer wieder gesagt, daß eben mit Vorteil Praktiker des öffentlichen Lebens Staatskunde zu erteilen hätten. Einverstanden unter der Bedingung, daß unser Praktiker kein reiner Taktiker, sondern Aufklärer im besten Sinn (statt Manipulator) ist.

Lassen Sie mich abschließend anhand zweier Zitate aus einer Vortragsreihe, gehalten an der ETH unter dem Titel «Bildungsanforderungen in der industriellen Welt» zeigen, wie man die Aufklärung nicht betreiben sollte:

«Was wir brauchen, sind nicht weniger Ingenieure, sondern verantwortungsbewußtere Ingenieure, solche, die mithelfen, die technische Entwicklung in die richtigen Bahnen zu lenken, damit sie dem wirklichen Wohl der Menschheit gerecht wird.» Soweit das erste Zitat.

Werte Zuhörer, die meisten von Ihnen stehen seit Jahren in der industriellen Praxis, und Sie wissen selbst am besten, wie schwer die zitierten Forderungen zu erfüllen sind. Es ist leichtfertig, wenn man über das zen-

trale Problem in unserer westlichen industriellen Gesellschaft spricht und in diesem Zusammenhang ethische Forderungen aufstellt, ohne die wirtschaftlichen Antriebskräfte der technischen Entwicklung mit in den Problemkreis einzubeziehen. Die Aufgeweckteren unter den Studenten nehmen uns solche Formeln ganz einfach nicht mehr ab, jedenfalls dann, wenn man nicht gleichzeitig gewillt ist, die ganzen Zusammenhänge und die mit der Aufforderung verbundenen Schwierigkeiten aufzuzeigen. Wir müssen uns schon ernsthafter fragen, warum das Studium der Soziologie plötzlich so attraktiv ist.

Das nächste Zitat eines andern Referenten lautet: «Ich für meinen Teil bin überzeugt, daß sehr viele revoltierende junge Menschen dies aus einem gesunden Instinkt heraus tun, weil sie spüren, daß etwas mit unserer Weltordnung nicht stimmt.»

Bei allem Respekt für den Mut des Autors, der sein Verständnis so freimütig bekundet, glaube ich nicht an den gesunden Instinkt, der immer häufiger an dem Ast sägt, auf dem wir sitzen.

Den wachsenden Vorurteilen gegenüber Naturwissenschaften und Technik – übrigens nicht nur in Kreisen der jungen Generation – könnte wirksamer begegnet werden, wenn die technische Intelligenz selbst gewillt ist, sich zukünftig vermehrt außerhalb ihres Spezialfaches zu engagieren, und nicht den Soziologen allein das Feld überläßt. Billige Lorbeeren sind dabei allerdings nicht zu holen.

Gegenwärtiger Stand und Zukunftsprobleme des Mittelschulchemieunterrichtes

Von Kurt Grob, Zürich*

Wenn ich darüber berichten soll, was sich bei uns in den letzten zwanzig Jahren getan hat und welche Tendenzen und Aussichten uns heute beschäftigen, so glaube ich auf folgende Fragen eingehen zu müssen:

1. Was streben wir an; welchen Stoff haben wir zu vermitteln?
2. In welchen Händen liegt diese Bildungsaufgabe?
3. Wie ordnet sich unsere Arbeit in die sogenannte Allgemeinbildung ein?
4. Wie weit ist der Chemieunterricht in gegenwärtige und zukünftige Reformen einbezogen?
5. Wie entwickelt sich die Rekrutierung für das Studium der Chemie?

1. Unterrichtsziele, Stoffpläne

Wer heute zeigen will, daß er sich für Bildungsfragen interessiert, der pflegt zu klagen, daß inmitten unserer radikal umgestalteten Welt die Mittelschulen seit fünfzig Jahren dieselben geblieben seien. Das läßt sich aus Schulordnungen, Stundentafeln usw. auch überzeugend belegen.

Uns Chemielehrer kümmern solche Geräusche offen gestanden wenig. Besuchen Sie an irgendeinem Gymnasium irgendeine Chemielektion, und Sie werden sich – abgesehen von den Jüngsten unter Ihnen – entwurzelt finden, weil Sie wenig oder nichts von dem antreffen werden, woran Sie sich aus Ihrer Schulzeit erinnern. Unsere Ziele und Methoden haben sich innert zwanzig Jahren radikal gewandelt – bei äußerlich fast unveränderter Schulorganisation –, und das durch reine Evolution. Einige Friktionen mit Knalleffekten haben wir aus publizistischer Unerfahrenheit leider versäumt.

In äußerster und sehr persönlicher Kürzung formuliere ich unsere heutigen Ziele so:

1. Spezielles Ziel: «Blick hinter die Kulissen der stofflichen Natur.» Ein gebildeter Mensch soll einige Ahnung davon haben, weshalb die Natur so vielfältige Stoffe anbietet, wie sie sich strukturell unterscheiden, woher ihre Haupteigenschaften kommen, wie sie ineinander umgewandelt werden können. Also in anderer Kurzformulierung: «Grundlage zu persönlicher Urteilsfähigkeit in elementaren, stofflichen Belangen.» Es ist klar, daß dabei Gesetzmäßigkeiten und Zusammenhänge, die sogenannten «roten Fäden», den Vorrang vor der früheren breiten, beschreibenden Enzyklopädie erhalten müssen.

2. Allgemeines Ziel: Betätigung und Entfaltung menschlicher Talente (Intellekt, Kombinationsfähigkeit, Beobachtungsgabe, technisch-handwerkliches Interesse und Geschick) an den besonderen Gegenständen unseres Faches. Wir glauben so einen spezifischen Beitrag zur Erziehungsarbeit der Mittelschule zu leisten. An sich können mehrere Fächer denselben soeben formulierten Wirkungsanspruch erheben – weshalb auch namhafte Pädagogikspezialisten den Chemieunterricht für entbehrlich halten. Wir erleben es aber ständig, daß ein Schüler, der sich z. B. mit Mathematik jahrelang gequält hat, dem Biologie nicht eben naheging und der sich in Physik erst für die Elektrizitätslehre einigermaßen erwärmen konnte, überraschend in Chemie voll aus sich herausgeht! Denkweise, Gegenstände, Mittel dieses Faches haben ihn «erwischt», herausgefordert, zu persönlicher Aktivität gebracht! So kann für ihn das eine

* Adresse des Autors: Prof. Dr. K. Grob, Rämistraße 74, 8001 Zürich.

Fach den Löwenanteil am Erziehungseffekt der ganzen Schule übernehmen – wobei er anschließend eventuell Jurist oder Theologe und keineswegs Chemiker wird.

In diesen Zielen stecken schwerwiegende Gefahren. Ich nenne die zwei vermutlich wichtigsten:

1. Bei der Betonung der Zusammenhänge geht leicht verloren, daß Chemie eine Experimentalwissenschaft ist und daß letzlich doch immer das Phänomen und die Einzeltatsache entscheiden. Dieser inneren Polarität unseres Faches Herr zu werden, hat uns den auch durch die vergangenen Entwicklungsjahre am meisten Energie abgefordert.

2. Die enorm schmale Stoffauswahl, zu der uns Zeitgründe zwingen, führt fast automatisch zu einer Verfälschung des Bildes: wir sind ständig versucht, nur Gegenstände auszuwählen, die, wenigstens auf Mittelschulebene, völlig durchsichtig sind. Das macht den Schüler glauben, der Chemiker rechne am Pult sein Problem zu Ende, plane dann ebenso zwingend sein Vorgehen und seine Apparatur, um so mit Sicherheit seine Substanz zu erhalten – wenn er nur genügend «durch» sei und keine Fehler begehe. – Ich möchte auf dieses Problem zurückkommen.

Es wird Ihnen auffallen, daß in diesen Zielen nicht die Rede ist von Vorbereitung für spätere Chemiestudien. Da liegt kein Versehen vor. Wir müssen tatsächlich in erster Linie jenen das Bestmögliche mitgeben, die voraussichtlich nie eine Chemievorlesung hören werden.

Aber auch beim Dienst an den für unser Fach direkt Interessierten müssen wir zwei Möglichkeiten klar unterscheiden: Wir können eine ideale Basis für das spätere Studium anstreben, oder aber in erster Linie Freude am Fach zu vermitteln suchen. Innert gewisser Grenzen lassen sich beide Effekte auch kombinieren. Mehr und mehr müssen wir aber dem zweiten den Vorrang geben. – Auch hierauf komme ich zurück.

2. Lehrer

Es ist eine Binsenwahrheit, daß der Ertrag des Unterrichtes nicht in erster Linie von Stundentafeln, Schulorganisationen, baulichen und apparativen Voraussetzungen, ja nicht einmal von Stoffplänen, sondern von der Lehrerpersönlichkeit abhängt. So unbestritten diese Feststellung ist, so oft und schwer wird sie doch mißachtet.

Das kann zu einem Teufelskreis führen, der in unseren Nachbarländern die Situation in wechselndem Maß vergiftet: «Die Lehrer sind schlecht!» Man schreibt ihnen daher monatlich oder auch stündlich vor, was und wie sie zu unterrichten haben, und kontrolliert sie scharf dabei. Daß kein leistungsfähiger und initiativer Chemiker sich unter solchen Umständen für das Lehrfach interessiert, ist klar. Eben: Schlechte Lehrer! – Der Kreis schließt sich.

Abgesehen von sehr generellen Beengungen durch eidgenössische und lokale Programme ist bei uns der Lehrer in seiner Unterrichtsgestaltung frei. Nur so ist es zu verstehen, daß sich unter unseren Lehrkräften Persönlichkeiten finden, die aus voller akademischer oder industrieller Aktivität und aus aussichtsreicher Position zu uns wechselten. Sie brachten ihre Fachkenntnisse und außerschulischen Erfahrungen mit. Auf sie stützen wir uns entscheidend bei der Entwicklung von Zielen und Methoden. Ihr Einsatz und Beispiel zieht weitere fähige Hochschulabsolventen nach. Und so läßt man uns auch behördlicherseits weiterhin viel Freiheit! – Auch dieser Kreis ist geschlossen.

Von solchen Feststellungen ausgehend können Sie vielleicht unsere Vorsicht gegenüber dem politisch hochaktuellen Schlagwort der «Koordination» verstehen. Wir haben allerlei Verständnis dafür, haben anderseits aber ausländische Kollegen vor Augen, für welche Koordination zu Gleichschaltung geworden ist!

Vom fachlichen Standpunkt ist zu sagen, daß etwa drei Viertel der an schweizerischen Mittelschulen erteilten Chemielektionen nicht von Chemikern gegeben werden, sondern durch Biologen, Geographen, Physiker, seltener Mathematiker. Ursachen hierfür sind teils die zahlreichen Schulen, an welchen ein Chemiker nicht voll beschäftigt werden könnte. Als zweite Ursache wirkt eine didaktische These, wonach für eine Klasse die schwach dotierten Fächer möglichst in die Hand eines Lehrers konzentriert werden sollten, damit dieser seine Schüler besser kennenlernt und sie erzieherisch besser betreuen kann.

So kommt es, daß die Entwicklungsarbeit in unserem Fach fast ausschließlich den relativ wenigen voll ausgebildeten Chemikern zufällt – die sich freilich über diese Last bisher kaum beklagt haben.

Schwerer wiegt die Mühe z. B. eines Biologen, mit den Fortschritten der Chemie auch nur für Mittelschulbedarf einigermaßen Schritt zu halten. Denken wir nur an den engsten Unterrichtsstoff, so ist dieser Bedarf höchst bescheiden. Denken wir aber an Breite und Tiefe der Kenntnisse, die nötig sind, um beliebige Gegenstände des elementaren Stoffes überzeugend unter sich zu verknüpfen, d. h. eben das angestrebte Gesamtbild daraus zu machen, oder sie mit spontan auftretenden Erscheinungen und Problemen des Alltags zu verbinden, ferner um Fragen aufgeweckter Schüler ohne Peinlichkeit zu beantworten – dann sind auch unsere besten Hauptfachchemiker immer wieder am Rande ihrer Kompetenz!

Besonders schwer zu wägen sind die Voraussetzungen, unter welchen ein Chemielehrer seinen Stoff nicht nur schulisch verständlich, sondern mitreißend lebendig macht. Eine Voraussetzung hierfür ist direkte, d. h. nicht bloß aus der Literatur stammende Berührung mit dem Unterrichtsgegenstand!

So betrachtet befindet sich der Großteil unserer Lehrer in ständiger und akuter Notlage! Eine entscheidende Hilfe wurden für uns die Weiterbildungskurse, die uns die schweizerische chemische Industrie seit bald zehn Jahren ermöglicht. Es ist mir eine außerordentliche Freude und

Genugtuung, hier Gelegenheit zu haben, um den einzelnen aktiven Firmen und der schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie sehr herzlich zu danken, ganz im besonderen der Zürcher Geschäftsstelle der letzteren, welche uns seit Jahren unermüdlich und in vielfältiger Hinsicht behilflich ist.

Alle zwei Jahre versammeln wir uns für eine Woche in den Räumen einer Hochschule (bisher der Universität Zürich), das eine Mal, um uns durch Hochschuldozenten in für uns fruchtbare Neuerungen einführen zu lassen, das andere Mal, um den Einbau solcher Neuerungen in unsere Lektionen zu diskutieren und oft auch zu demonstrieren. Jeder der sechs bisherigen Kurse hat bei voller Freiwilligkeit etwa 80% der deutsch- und italienischsprachigen Chemielehrer zusammengeführt.

Seit 1962 finden außerdem etwa viermal jährlich sogenannte Gruppenkurse in der Industrie statt: zweitägige Kurse für etwa zwanzig Teilnehmer, mit einem sehr eng gewählten aktuellen Gegenstand, der sich durch direkt beteiligte Fachleute in allen Aspekten präsentieren läßt: Theorie, Forschung, Entwicklung, Prüfung, Produktion, Applikation, Wirtschaft. An solchen Kursen sind uns unerhört wertvolle Beiträge zur Lebendigmachung von Kapiteln vermittelt worden, die wir bis dahin gar nicht oder bei weitem nicht so überzeugend behandeln konnten.

Daß alle diese Kurse ursprünglich zur Unterstützung unserer Nichthauptfachchemiker ins Leben gerufen worden sind, haben wir inzwischen vergessen. Wir sind ohne Unterschied auf sie angewiesen und möchten sie aus unserem Berufsleben nicht wieder fortdenken. Sie haben übrigens auch im Ausland als Vorbild gedient.

Eine wesentliche Nebenwirkung hat die Praxis ergeben: Die fachliche Hilfe, der verstärkte Kontakt haben eine Fülle bisher nur latenter Aktivitäten realisieren helfen, so daß wir unser Berufsbild entscheidend aufgewertet finden.

Ich bin von der «qualitativen Analyse» der Lehrer ausgegangen und habe auch den quantitativen Aspekt zu berühren. Wir haben um 1960 den Höhepunkt einer Krise erlebt. Mehrere offene Lehrstellen wollten sich nicht mehr besetzen lassen, jedenfalls nicht durch ernst zu nehmende Anwärter. Heute besteht kein Mangel mehr, abgesehen von geographisch isolierten Schulen. Wir können sogar nicht selten unter bestausgewiesenen Akademikern von guter didaktischer Eignung wählen. Wir sind versucht, die damals kaum erhoffte glückliche Wendung der Hebung unseres Berufsbildes zuzuschreiben. Diese Deutung wird durch die Tatsache unterstützt, daß der scharfe Lehrermangel in andern Fächern, z.B. Physik, fortbesteht, obwohl dort der Bedarf von Forschung und Praxis, gemessen an den jährlichen Absolventenzahlen, weit geringer ist.

Ich bin außerstande, in diesem Rahmen eine auch nur annähernd gültige Übersicht über die Probleme der Lehrerausbildung zu geben. Hervorheben will ich, daß sich für die Zukunft steigende Angriffe auf unsere Position abzeichnen, den klaren Vorrang der fachlichen Ausbildung vor der psychologisch-pädagogischen zu geben. Das Problem erweist sich als äußerst komplex, wenn man die veränderte psychologische Situation der Jugend einbezieht und wenn man etwa eine Verlagerung unserer Aufgabe in sozialer Hinsicht ins Auge faßt. Hier wird der bereits geschilderte Teufelskreis wieder aktuell. Sehr vereinfacht sehe ich eine grundsätzliche Entscheidung auch so: Werden wir weiterhin unseren begabten Jugendlichen die bestmögliche Anregung zu vermitteln haben, oder wird es zunehmend unsere Aufgabe – und daher auch Ausbildung – werden, eine steigende Zahl wesentlich bescheidener Begabter zur Hochschule zu leiten, unweigerlich auf Kosten der Begabten. Über wesentliche Richtlinien zu dieser und vielen verwandten Fragen wird der Entscheid außerhalb der Schule fallen. Meine dringende Bitte geht deshalb gerade an Sie, die Entwicklung im Auge zu behalten und gegebenenfalls Ihren Einfluß geltend zu machen!

3. Beziehungen zu Nachbarfächern

Ein Problem, das uns unausgesetzt beschäftigt, ist das der Stoffkoordination unter den naturwissenschaftlichen Fächern. Jede Disziplin muß auf Ergebnisse anderer aufbauen können und diesen anderen wieder Grundlagen liefern. Leistungen, deren Wirksamkeit einen immer wieder revidierten und präzise eingehaltenen «Fahrplan» voraussetzen. Daneben gilt es auch, Doppelspuren zu vermeiden. Viele Koordinationsprobleme werden natürlich hinfällig, wenn ein Lehrer in derselben Klasse zwei oder mehr naturwissenschaftliche Fächer unterrichtet; ein starkes Argument für eine bereits erwähnte These.

Das sind alte Sorgen, wenn sie auch jedes Jahr wieder neu werden. Wir haben aber neue Sorgen: junge Koordinationsprobleme, denen wir bisher kaum beigekommen sind.

Der Biologe fühlt sich z. B. verpflichtet, den chemischen Mechanismus der Vererbung, wenn auch nur sehr kurz, zu behandeln. Er glaubt, daß er diese Perle den späteren Nicht-Naturwissenschaftern nicht vorenthalten dürfe. Der Chemiker sollte demnach rechtzeitig die Nukleinsäuren behandelt haben; er erklärt sich in den meisten Fällen jedoch außerstande. Der stoffliche Ertrag für ihn ist bescheiden; so kann er den großen Aufwand für die Herleitung in seiner kleinen Dotation nicht unterbringen. Ein analoges Beispiel ist etwa im Physikunterricht der Transistor, mit dem bald jeder 12jährige souverän bastelt. Soll der Chemiker hierfür Halbleiterkristalle als Grundlage beitragen?

Ein Weg ist natürlich offen: In Form eines Ergebnisberichtes lassen sich die gewünschten Grundlagen in kürzester Zeit und reibungslos legen, etwa im bisweilen perfekten Informationsstil der Massenmedien. Der Haken ist nur, daß wir unseren Auftrag nicht in der rationellsten Wissensvermittlung und damit der reichstmöglichen Information sehen, sondern in der Erarbeitung und Verarbeitung. Wir machen in dieser Richtung bereits reich-

lich Konzessionen und fügen darum nur ungern weitere hinzu. So kommt es, daß der Biologe, der Physiker die unentbehrlichen Grundlagen als Informationen selber schaffen; auf Koordination wird verzichtet – nicht zum besten Gewissen der Beteiligten.

Sorgen dieser Art wären um ihrer selbst willen hier kaum erwähnenswert. Sie liefern aber Argumente für eine zunehmend diskutierte, radikale Neuerung: Ersatz der naturwissenschaftlichen Disziplinen durch ein einziges Fach «Naturwissenschaften»! Dafür spricht die Tatsache, daß die Schranken zwischen den Fächern in ständigem Sinken sind, daß die Terminologien immer ähnlicher werden, daß gemeinsame Fragestellungen und auch identische Methoden immer häufiger auftreten. Organisatorisch Interessierte stellen die Entlastung als Folge der gewonnenen Geradlinigkeit in den Vordergrund.

Die Bedenken sind einerseits personeller Art: Wer wird die Lehraufgabe mit dem entsprechenden enormen und laufend zu erneuernden Überblick mit gutem Gewissen übernehmen? Dann auch methodisch: Die Folge wäre zweifellos eine weitere Verlagerung von den Grundlagen, Mitteln, Arbeitsmethoden zu den fertigen Ergebnissen. Schließlich etwas Psychologisches: Die *a priori* unerhört fruchtbare Situation, daß die Schüler einem Lehrer begegnen, der in seinem Fach aktiv engagiert ist, oder es wenigstens war, müßte fast völlig verschwinden.

Ein Kompromiß ist denkbar: der sogenannte Gemeinschaftsunterricht, an dem mehrere Fachvertreter gleichzeitig beteiligt sind. Erfahrungen fehlen damit weitgehend, Versuche sind jedoch im Gange. So möchte ich auf Spekulationen lieber verzichten.

4. Auswirkungen von Reformmaßnahmen

Um uns wütet die Reformitis. «*Status quo*» und «an Ort Treten» gehören zu den schlimmsten Schimpfwörtern bzw. Lastern. Eine neue Idee von einiger Popularität muß schon schwere Verschlechterungen mit sich bringen, bis sie keine Verwirklichungsaussichten mehr besitzt. Da muß es unsere Tendenz sein, das Gute zäh, möglicherweise auch mit List und Tücke, über die Strecke zu retten und anderseits den Wind für wirklich positive Neuerungen voll zu nützen.

Zunächst mag ganz einfach interessieren, wie sich die vielfältigen Reformmaßnahmen auf die Dotation der Chemie in den Stundentafeln auswirkt. Eine klare Tendenz gibt es kaum. Einerseits sind die Dotationsunterschiede von Schule zu Schule schon jetzt viel größer, als gemeinhin angenommen wird. Anderseits zeichnen sich auch noch keine einheitlichen Reformziele ab. Vorläufig sieht es so aus, als ob die meisten Reformpläne für Chemie keine relative Abwertung enthalten würden. Kraß negative Einzelfälle liegen leider vor.

Ich muß aber das «relativ» begründen: Absolut erfahren die Dotationen aller Mittelschulfächer – außer Deutsch – Verminderungen zugunsten programmatischer Neuschöpfungen. So wünschbar viele unter ihnen auch sein mögen, so muß die Zeit für sie doch irgendwo «abgezweigt» werden. Zu neuen Kursen und Wahlfächern hinzu treten immer häufiger besondere Studientage oder -wochen, während derer die normale Arbeit eingestellt bleibt. Empfindlicher als den Zeitverlust in meinem Fach empfinde ich die steigende Zersplitterung, Unruhe und Konzentrationsverlust. Das gute Maß zu finden, ist schwer. Der fachliche Ertrag ist zweifellos in ständigem Sinken begriffen, denn zur Verminderung der ruhigen und konsequenten Arbeit tritt eine ständige Senkung der durchschnittlichen Begabung infolge der rasch steigenden Schülerzahlen, welche die Arbeit bremst.

Eine neue Diskriminationsgefahr erwächst den Naturwissenschaften hingegen aus der alten pädagogischen These, es sollten gleichzeitig möglichst wenige Fächer mit entsprechend erhöhter Stundenzahl geführt werden. Hierfür bietet nun die neue eidgenössische Maturitäts-Anerkennungs-Verordnung eine geradezu verführerische Handhabe: sie erlaubt nur gerade für die naturwissenschaftlichen Fächer, den Unterricht ganze drei Semester vor der Maturitätsprüfung abzuschließen! Die Gebrauchsanweisung, wie die simultane Fächerzahl auf der obersten Gymnasialstufe zu reduzieren sei, wird also sozusagen vom Bund ausgegeben. Nach meiner Erfahrung bedeutet die Verschiebung des Chemieunterrichtes auf eine Schülerstufe mit verminderter Reife und Bereitschaft zu wissenschaftlichem Denken eine schwere Diskrimination, die sogar durch eine massive Dotationssteigerung kaum zu kompensieren wäre. Reform-«Versuche» solcher Art sind aber jünst bewilligt worden.

Sehr positiv zu bewertende Reformen sind innerhalb der Fächer, wiederum meist ganz im stillen, seit langem im Gange. Man will den Schülern wenigstens an ausgewählten Gegenständen vom Konsumenten und Reproduzenten zum Initianten machen. Wohl bereits die Mehrzahl der Mittelschulen bietet, gerade in Chemie, Gruppen- oder auch Einzelarbeiten aufgrund eigener Wahl des Gegenstandes und eigener Vorbereitung an, wobei sich der Lehrer als Berater und Helfer im Hintergrund hält. Die Erfahrungen damit stehen fest und sind ausgezeichnet. Solche Arbeiten setzen freilich Laborplätze und einiges Material voraus, Bedingungen, die noch nicht an allen Schulen erfüllt sind.

5. Rekrutierung für den Chemiker-Beruf

Wir Mittelschullehrer sind aus äußeren Gründen «dabei», wenn der Schüler seine Studienrichtung wählt. Jeder von uns liefert zu diesem Entscheid positive oder negative Argumente, ganz gleichgültig, ob bewußt oder unbewußt, ob mit oder ohne persönlichen Einsatz.

Bewußt für späteres Chemie-Studium zu werben war früher geringe Mühe. Es genügte, den fachlichen Stoff klar und übersichtlich zu vermitteln. Den Rest besorgte das Fach selber. Es versprach eine gute Dosis Abenteuer,

bot schöpferische Arbeit an mit unabsehbaren nützlichen Anwendungen. Es genügte völlig, das den dafür Begabten vor Augen zu führen.

Atomforschung und Raumfahrt leiteten einen fühlbaren Teil dieser natürlichen Anziehungskraft auf die Physik über. Wir mußten uns erheblich stärker einsetzen, um konkurrenzfähig zu bleiben. Immerhin blieb der Wettstreit auf fachlicher Ebene. Dann aber erlebten wir, zunächst ungläubig, dann mit Erbitterung, schließlich mit immer kühleren und wacheren Sinnen, wie jahrzehntelang feststehende Werte in ihr Gegenteil umschlagen können, lediglich infolge veränderter Betrachtungsweise. Als Ergebnis zeigte sich bei der Jugend bald ein Popularitätsschwund der Chemie, oder genauer: des Chemikerberufes, der bisher noch immer im Ansteigen ist.

Lassen Sie mich einen gedachten, durchschnittlichen Gymnasiasten der Gegenwart seine Wünsche und Bedenken selber aussprechen.

1. Die weitaus meisten Chemiker befinden sich in höchst unselbständiger Stellung. Ich will mir einmal Ziel und Auftrag selber geben. Es lohnt sich nicht, ein hartes Studium durchzustehen, um darauf lebenslang ein kleines Rädchen in einem Riesengetriebe zu sein.

2. Auch die fachliche Funktion des Chemikers ist überwiegend untergeordnet und dienend. Als Akademiker wünsche ich mir eine Aufgabe, die für sich ein Ganzes darstellt und nicht ein Bausteinchen aus einem mir kaum bekannten großen Zusammenhang.

3. Die Arbeitsumstände des Chemikers behagen mir ebensowenig: er kann lebenslang der Gefangene derselben vier Wände sein.

4. Die meisten Chemiker arbeiten in der Industrie. Ich kann keinen Lebenszweck sehen im Dienst an anonymem Kapital oder in einem Beitrag zu weiterem wirtschaftlichem Wachstum.

Alle vier Punkte sind wenig Chemie-spezifisch. Es liegt ihnen die gleiche Denkart zugrunde, die auch den Ingenieurberufen wachsende Nachwuchssorgen bereitet. Ein spezifisches Argument kommt aber hinzu:

5. Chemie wirkt sich auf die Dauer lebensfeindlich aus. An erster Stelle ist Chemie verantwortlich für die steigenden Abfall- und Verschmutzungsprobleme, Lebensmittelkontaminationen, Störung von Naturgleichgewichten, Mißbrauch von Medikamenten, usw.

Es sind nicht die Intelligentesten, welche sich von solchen Argumenten voll leiten lassen. Wir beobachten auch typische graduelle Unterschiede, z. B. eine deutlich steigende Betonung dieser Argumente von ländlichen zu städtischen Verhältnissen, ebenso von den Oberrealschulen zu den Gymnasien. Generell ist das wirksame Gedankengut aber fast bei jedem Maturanden anzutreffen.

Die charakteristische Folge ist die Hinwendung zu Tätigkeiten, durch die man es mit der Gesellschaft, mit dem Menschen, dem Leben zu tun zu bekommen hofft, also zur Soziologie, Psychologie, unter den Naturwissenschaften Biologie. Das auffälligste und für uns schmerzlichste Phänomen war jedoch der zur Überschwemmung anwachsende Zustrom zur Medizin. In der Tat scheint ein naives Leitbild des Arztberufes alle fünf Bedenken und Wünsche voll berücksichtigen zu können.

Was ist zu tun? Auf den ersten Blick sieht man nur, daß für die Hindernisse Ketten von lückenhaften Informationen, von nicht stichhaltigen Folgerungen und Utopien verantwortlich sind. Also seriöse Information, Aufklärung, offene Diskussion! Damit unterschätzt man das Problem gründlich. Es darf nicht für sich allein betrachtet werden. Seine Quellen sind dieselben, aus welchen auch andere Nöte der jungen Generation hervorgehen. Der Maturand ist überzeugt, die Gegenargumente der «andern Generation», d. h. seiner Eltern und Lehrer, restlos zu kennen. Er will sie nicht wieder hören. Den besten Informationserfolg haben wir, wenn wir darauf verzichten, den «Stier bei den Hörnern packen» zu wollen und statt dessen Einzelfragen dann klären, wenn sie sich aus dem behandelten Stoff fast automatisch ergeben, und wenn deshalb für ihre Beantwortung sachlich wie psychologisch die besten Voraussetzungen bestehen.

In dieser Form ist uns innert weniger Jahre eine völlig neue und schwere Aufgabe hinzugewachsen, die freilich auch reizvoll ist. Zu sagen ist aber, daß wir darauf nie vorbereitet wurden und daß auch die Lehrerausbildung keine entsprechende Vorbereitung vorsieht.

Mancherlei Maßnahmen zur Nachwuchsförderung laufen schon seit einiger Zeit. Gibt es Möglichkeiten, die bisher ungenützt geblieben sind? Ich zähle einige auf, ohne ihren Wert von meinem Standpunkt aus voll beurteilen zu können.

1. Wir Lehrer fühlen uns bei der Werbung benachteiligt durch das fast völlige Fehlen eines öffentlichen «*image*» des Chemikers. In dieser Hinsicht hat etwa die Figur eines Dr. Barnard, ganz gleichgültig, ob zu recht oder unrecht, unerhörte Wirkung gehabt. Ähnliches gilt für die Männer im Kontrollzentrum von Houston, die man auf dem Fernsehschirm sah. Ich erinnere mich nicht, daß ein Chemiker oder ein Gegenstand aus der Chemie in den letzten Jahren durch die Massenmedien in nennenswerter Art auf die Öffentlichkeit gewirkt hätte.

2. Mit einiger Spannung warten wir auf die Auswirkungen der nun offensichtlich werdenden Überfüllung der medizinischen Studien. Immer häufiger haben wir unsere Begabtesten sich dorthin wenden sehen.

Eine Quelle besten Nachwuchses sehe ich in den Reihen enttäuschter Medizinstudenten. Irrige Erwartungen hinsichtlich der Möglichkeit zu wissenschaftlicher Betätigung im Arztberuf gab es schon immer. Es waren nicht die Schlechtesten, welche ihren Irrtum korrigierten, freilich auf höchst aufwendige Art. Ich frage mich, ob es unter heutigen Sonderumständen nicht möglich oder angezeigt wäre, solchen Enttäuschten einen möglichst frühzeitigen Umstieg ins Chemiestudium nahe zu legen und eventuell auch zu erleichtern. Ich errechne mir da-

von einen quantitativ wie qualitativ eindrücklichen Gewinn.

3. Ich sehe eine weitere Maßnahme mit hohen Erfolgsaussichten, kann sie aber nicht mit voller Überzeugung vertreten: Wenn wir unter den heutigen psychologischen Umständen nicht generell für Chemie, sondern betont für Biochemie werben könnten, so dürfte unser Erfolg sprunghaft ansteigen. Ob biochemische Studien so gestaltet werden können, daß sie neben ihrem speziellen Zweck auch eine solche Auffang- und Überführungsfunktion erfüllen könnten?

4. Die formulierten jugendlichen Argumente stammen nicht ausschließlich, doch vorwiegend von den Satten, von den behütet und sorglos Aufgewachsenen. Am wenigsten anfällig ist für sie jene Gruppe, die wir im sozialen Sinne die Aufstiegsschüler nennen. Vielleicht wäre es gut, ihnen vermehrte Aufmerksamkeit zu widmen.

Den nachhaltigsten Werbeerfolg hat noch immer das persönliche Vorbild. Abseits von jedem Abwägen und Sezieren ist jeder intelligente Jüngling dem Eindruck von einem Erwachsenen zugänglich, der bei möglichst weiter Aufgeschlossenheit für moderne Ideen doch ganz in seinem Fache aufgeht. Letztlich sucht doch auch der heutige junge Mensch sinnvolles Dasein, Ausfüllung. Es gilt, ihm den Beweis vorzuleben, daß es diese Ausfüllung wirklich gibt. Erst dann kann man in ihm die Hoffnung wecken, daß ein ähnliches Erlebnis auch für ihn möglich sein könnte.

Ich muß hinzufügen, daß die ernsten Schwierigkeiten, die ich Ihnen unbeschönigt darlegen zu müssen glaubte, typisch für das Maturandenalter sind. Mit zweiundzwanzig Jahren ist meist eine wesentliche Reifung und Klärung des Blickes eingetreten. Die meisten Weichen sind und bleiben aber dann gestellt.

Nicht auszudenken wage ich, wo wir heute stünden, falls die fruchtbare Unterstützung ausgeblieben wäre, die wir seit einigen Jahren von seiten der Industrie und einzelner Hochschulen genießen. Ihr Haupteffekt war bei uns eine eigentliche moralische Aufrüstung. Gerne würde ich Ihnen, gewissermaßen als Entgelt, leuchtende Erfolge melden. In Zahlen kann ich es nicht, und ich wage auch keine entsprechende Prognose. Mit Bestimmtheit versichern kann ich Sie, daß die Moral bei uns besser ist als je zuvor in den Jahren meiner Berufstätigkeit. Wir sind voller Einsatzfreude für unsere dankbare Aufgabe!

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

*Feste Korrosionsprodukte als permeationsselektive Membranen**

Summary

Inorganic membranes show a selectivity for ion permeation. The theory of selective membranes is applied to corrosion phenomena. This discussion includes the formation of instable zinchydroxidechloride in solutions containing Cl^- and HCO_3^- as well as the agglomeration of $FeSO_4$ in the corrosion process of iron in a SO_2 containing atmosphere.

Ausgedehnte Untersuchungen an Membransystemen haben im wesentlichen gezeigt, daß anorganische Fällungsmembranen für die membranaufbauenden Ionensorten undurchlässig sind und daß Membranen mit Festladungen je nach dem Vorzeichen der Ladung für Anionen oder Kationen sperren. Es sei auf die Untersuchungen von HONIG und HENGST[1] und von HIRSCH-AYALON[2] an Bariumsulfatmembranen sowie auf die klassischen Arbeiten von MEYER und SIEVERS[3] verwiesen.

Anscheinend ist bisher nie versucht worden, feste Korrosionsprodukte als permeationsselektive Membranen zu betrachten. Es soll nun gezeigt werden, daß sich mit dem permeationsselektiven Verhalten bestimmter Korrosionsprodukte bisher ungeklärte Einzelheiten von Korrosionsmechanismen zwanglos interpretieren lassen.

1. Die Bildung von Zinkhydroxidchloriden neben Zinkhydroxidcarbonat

In Lösungen, die Hydrogencarbonat und Chlorid enthalten, ist das schuppige Pentazinkhexahydroxiddicarbonat (PZHC) das thermodynamisch stabile Korrosionsprodukt. Trotzdem lassen sich auf Zinkblechen, die in solchen Lösungen korrodieren, die Zinkhydroxidchloride II und III [$Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ bzw. $Zn_5(OH)_9Cl \cdot H_2O$] nachweisen[4]. Eine eingehende Untersuchung ergibt, daß sich die Zinkhydroxidchloride stets unter einem «Iglu» von PZHC finden (Abb. 1).

* Eingegangen am 5. Juni 1970.

[1] E. P. HONIG und J. H. TH. HENGST, *Electrochim. Acta 15* (1970) 491.

[2] P. HIRSCH-AYALON, *Electrochim. Acta 10* (1965) 773.

[3] K. H. MEYER und J.-F. SIEVERS, *Helv. Chim. Acta 19* (1936) 649, 665.

[4] R. GRAUER, U. GUT und K. BLASER, *Corros. Sci. 10* (1970) im Druck.

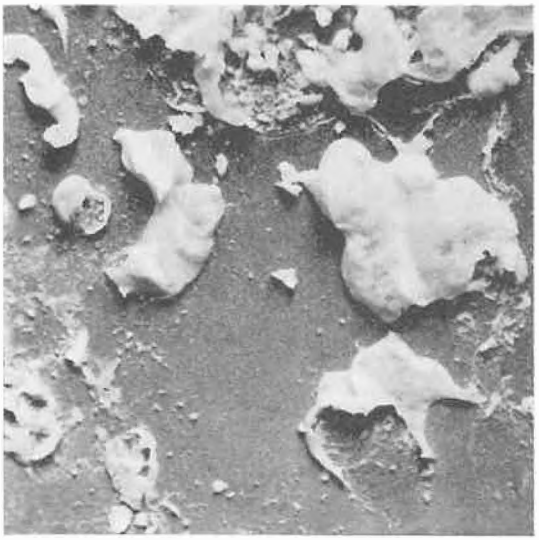


Abb. 1. Anhäufungen von Zinkhydroxidcarbonat auf Zink, entstanden in 10^{-2}M NaCl, 2×10^{-3}M $NaHCO_3$. Unter den «Iglus» finden sich Zinkhydroxidchloride. × 8

Wird angenommen, daß das PZHC des «Iglus» für Zn^{2+} und HCO_3^- undurchlässig ist, so kann die Bildung der in der Lösung instabilen Zinkhydroxidchloride erklärt werden: Werden an der mit PZHC überdeckten Anode weiterhin Zinkionen generiert, so kann die Elektroneutralität im abgeschlossenen Anodenraum nur durch Eindringen von Chloridionen oder durch Austreten von Wasserstoffionen gewährleistet werden. Da die Versuchslösungen schwach alkalisch sind, ist die Wasserstoffionenkonzentration sehr klein. Somit wird die Elektroneutralität vorwiegend durch Eindringen von Chloridionen hergestellt. Die Hydrogencarbonatkonzentration wird im abgeschlossenen Anodenraum praktisch null, und somit sind schließlich die Bildungsbedingungen für die Zinkhydroxidchloride gegeben.

Die Bildung der PZHC-Iglus ist nicht an die Gegenwart von Chlorid gebunden[4,5]. Sie bilden sich immer dann, wenn bei hohen lokalen Anodenstromdichten der Anodenraum durch Hydrolyse der Zinkionen so stark angesäuert wird, daß PZHC erst in einer bestimmten Distanz ausfallen kann.

2. Die Bildung von «Sulfatnestern» bei der atmosphärischen Korrosion des Eisens

Bei der Korrosion des Eisens in schwefeldioxidhaltiger Atmosphäre bilden sich auf der Metalloberfläche lokalisierte, mit einer Rostschicht überdeckte Anhäufungen von Eisen(II)-Sulfat. Die Bildung dieser Sulfatnester wurde u.a. von SCHWARZ[6] untersucht und ausführlich beschrieben. Eigene Versuche haben ergeben, daß die Bildung dieser Sulfatansammlungen bei hoher Luftfeuchtigkeit unter membranartigen Eisenhydroxidhäuten einsetzt. Mit der Zeit wachsen diese zum Teil schlauchförmigen Gebilde zu festen Rostpusteln aus.

Offensichtlich ist die Eisenhydroxidmembran für die streng lokalisierte Bildung der Sulfatablagerungen verantwortlich. Hydroxidmembranen können je nach dem Vorzeichen ihrer Festladung selektiv für Anionen oder Kationen durchlässig sein. Der isoelektrische Punkt von Eisenhydroxid liegt bei pH 7 bis 8[7]; solche Membranen tragen also bei pH < 7 positive Festladungen und sind somit nur für Anionen durchlässig.

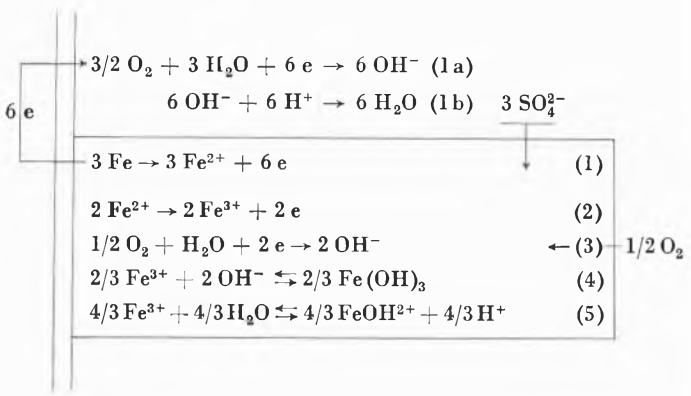


Abb. 2. Reaktionsschema der Korrosion des Eisens in SO_2-haltiger, feuchter Atmosphäre. | | Eisen, | Eisenhydroxidmembran

Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Oxydation des Schwefeldioxids zu Schwefelsäure schneller verläuft als die Korrosionsreaktion, ergibt sich für die bei der SO_2-Korrosion ablaufenden Vorgänge ein Reaktionsschema nach Abb. 2. Die Elektroneutralität des abgeschlossenen Anodenraums kann nur durch Eindringen von Sulfationen aufrechterhalten werden. Eindiffundierender Sauerstoff kann einen Teil der Eisen(II)-Ionen oxydieren (Reaktionen 2 und 3). Die dabei entstehenden Hydroxidionen reichen allerdings nicht aus, um die Eisen(III)-Ionen quantitativ zu fällen, so daß ein Teil des Eisens für Hydrolysereaktionen (z.B. nach Reaktion 5) zur Verfügung steht. Die Gegenwart von Hydroxokomplexen ermöglicht grundsätzlich die Bildung fester Hydroxidsulfate. Tatsächlich lassen sich unter den Eisenhydroxidmembranen die von KELLER[8] beschriebenen Eisen(II,III)-Hydroxidsulfate nachweisen.

Es sei nachdrücklich betont, daß Abb. 2 ein stark vereinfachtes Reaktionsschema darstellt, das lediglich das Reaktions*prinzip* verdeutlichen soll. Einzelheiten des Reaktionsablaufs, vor allem die Bildung der verschiedenen Feststoffe unter der Membran werden noch eingehender untersucht.

[5] R. GRAUER und K. BLASER, *Chimia 22* (1968) 191.
[6] H. SCHWARZ, *Werkstoffe u. Korr. 16* (1965) 93, 208.
[7] G.A. PARKS, *Chem. Rev. 65* (1965) 177.
[8] G. KELLER, Diss. Bern (1948); W. FEITKNECHT und G. KELLER, *Z. anorg. allg. Chem. 262* (1950) 61; W. FEITKNECHT, *Z. Elektrochem. 63* (1959) 34.

3. Weitere Anwendungen

Es ist zu erwarten, daß die dargelegte Auffassung der festen Korrosionsprodukte weiterreichende Konsequenzen haben wird. Insbesondere ermutigen Messungen von HÜGLI und HUBER[9] zur Annahme, daß das Membranverhalten von Oxidschichten für den Startvorgang der Lochfraßkorrosion bestimmend sein könnte.

Es sind in diesem Zusammenhang Untersuchungen über das Membranverhalten natürlicher Oxid- und Passivschichten im Gange, über die später berichtet werden soll.

R. GRAUER

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität, Freiestraße 3, CH-3000 Bern

[9] F. HÜGLI, Diss. Bern (1953); K. HUBER, *Z. Elektrochem. 59* (1955) 693.

*Etudes sur les composés organométalliques VII[1]: Etude spectrométrique de quelques complexes tétraorganotitaniques**

Summary

The complexation of TiR_4 (R = methyl, phenyl, benzyl) with pyridine, 2,2′-dipyridyle and various tertiary amines has been studied by using IR and NMR spectroscopy.

Dans le cadre de nos recherches sur les composés organométalliques, nous avons préparé une série de composés tétraorganotitaniques[2], dont la stabilité thermique est généralement faible.

Il est connu[3] qu'en remplissant les orbitales non liantes d'un métal de transition, le titane dans notre cas, avec des électrons de composés donneurs du type base de Lewis, on augmente la stabilité thermique de la liaison carbone-métal, car l'on empêche la promotion d'électrons des orbitales liantes métal-carbone sur les orbitales non liantes du métal.

Une première série de complexes du tétraméthyltitane avec différents ligands mono et bidentés a été décrite[4].

Ces complexes ont été préparés par une réaction d'échange de ligands; en effet, l'addition au tétraorganotitanique de molécules ligandes (L) ayant un pouvoir donneur plus fort que celui de l'éther, provoque la réaction suivante:

$$TiR_4\, n(Et)_2O + nL \rightarrow TiR_4 \cdot nL + n(Et)_2O$$

Tous ces complexes sont relativement stables thermiquement par rapport au tétraméthyltitane de départ.

Notre étude a été consacrée aux complexes de TiR_4 (R = méthyle, phényle, benzyle) décrits dans le tableau 1. Ceux-ci ont été préparés en ajoutant une quantité stœchiométrique de ligand à une solution éthérée du tétraorganotitanique. L'addition d'éther de pétrole conduit à la précipitation du complexe.

Tableau 1. Complexes de TiR_4 étudiés

Complexe No	$TiR_4 \cdot L$ R	L	Propriétés*
I	$-CH_3$	2,2′ dipyridyle	cristaux rouges se décomposent vers 30°
II	$-C_6H_5$	*idem*	cristaux oranges stables à 0°
III**	$-CH_2C_6H_5$	*idem*	cristaux rouges, stables jusqu'à 80° environ
IV	$-CH_3$	N,N,N′,N′-tétraméthyléthylènediamine	cristaux jaunes, dec. rapide à température ambiante, stables à 0°
V	$-C_6H_5$	*idem*	solution verte brune
VI	$-CH_2C_6H_5$	*idem*	solution rouge brune
VII	$-CH_3$	N,N,N′,N′-tétraméthylméthylènediamine	solution jaune
VIII	$-C_6H_5$	*idem*	solution jaune verte
IX	$-CH_2C_6H_5$	*idem*	solution brune
X	$-C_6H_5$	N,N,N′,N′-tétraméthylpropylènediamine	solution jaune
XI	$-CH_2C_6H_5$	*idem*	solution rouge
XII	$-C_6H_5$	pyridine	solution verte brune
XIII	$-CH_2C_6H_5$	*idem*	solution violette

* Tous ces complexes sont très sensibles à l'humidité et à l'oxygène.

** Vient d'être préparé par P. ZDUNNECK et K. H. THIELE, *J. Organomet. Chem. 22* (1970) 659.

Dans chaque cas, nous avons comparé les spectres RMN et IR de l'organotitanique[5], du ligand et du complexe.

Les signaux du reste organique R lié au titane ne semblent pas être affectés par l'échange du ligand.

D'une manière générale, nous observons dans les spectres RMN des complexes, que les signaux du ligand ne sont pas résolus et souvent sont déplacés. Cet effet

* Reçu le 15 juin 1970.

[1] Partie VI: G. J. DUBSKY, K. S. BOUSTANY et A. JACOT-GUILLARMOD, *Chimia 24* (1970) 17.

[2] A. JACOT-GUILLARMOD, R. TABACCHI et J. CAUSSE, *Chimia 23* (1969) 188. K. S. BOUSTANY, K. BERNAUER et A. JACOT-GUILLARMOD, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 1305.

[3] J. CHATT, *Rec. Chem. Progr. 21* (1960) 147.

[4] K. H. THIELE et J. MÜLLER, *Z. anorg. allg. Chem. 62* (1958) 113, 120.

[5] Dans le cas du tétraméthyltitane, nous avons pour le spectre RMN un singulet à $\delta = 0{,}66$ ppm; pour le tétraphényltitane, un singulet à $\delta = 7{,}15$ ppm; pour le tétrabenzyltitane, deux singulets asymétriques à $\delta = 7{,}2$ ppm (protons aromatiques) et à $\delta = 2{,}15$ ppm (protons du groupe méthylène).

a d'ailleurs déjà été observé dans le cas de l'éthérate du tétrabenzyltitane[6].

Ainsi, nous observons une modification importante de la position et un élargissement des signaux correspondant aux protons méthyle et aux protons méthylène lors de la complexation du tétraméthyltitane par la N,N,N′,N′-tétraméthylène diamine (tableau 2). Ce phénomène est facilement compréhensible du fait que ces groupes de protons sont directement liés aux deux atomes d'azote qui forment le chelate.

Tableau 2. Relevé des spectres RMN des ligands et de leurs complexes*

Complexe	Déplacements chimiques dans le ligand	Déplacements chimiques dans le complexe	Attribution
I, II, III	8,59 (*m*)	7,10–8,70 signaux non résolus	$H_{6,6'}$
	8,50 (*m*)		$H_{3,3'}$
	7,66 (*m*)		$H_{4,4'}$
	7,12 (*m*)		$H_{5,5'}$
IV	2,38 (*s*)		$-CH_2$
	2,23 (*s*)	2,20 pic large, mal résolu	$-CH_3$
V	2,38 (*s*)	2,27 (*s*, large)	$-CH_2$
	2,23 (*s*)	2,20 (*s*, large)	$-CH_3$
VI	2,38 (*s*)	2,30 signaux mal résolus	$-CH_2$
	2,23 (*s*)	2,25	$-CH_3$
VII	2,58 (*s*)	2,56 (*s*)**	$-CH_2$
	2,15 (*s*)	2,13 (*s*)	$-CH_3$
VIII	2,58 (*s*)	2,60–2,85 (*s*, large)	$-CH_2$
	2,15 (*s*)	2,33 (*s*, large)	$-CH_3$
IX	2,58 (*s*)	2,70 (*s*, large)	$-CH_2$
	2,15 (*s*)	2,25 (*s*, large)	$-CH_3$
X	2,30 (*s*)	2,36 pics mal résolus	$-CH_2$
	2,20 (*s*)	2,26	$-CH_3$
	1,58 (*m*)	1,58 (*m*)	$C-CH_2-C$
XI	2,30 (*s*)	2,25 (*s*)	$-CH_2$
	2,20 (*s*)	2,15 (*s*)	$-CH_3$
	1,58 (*m*)	1,58 (*m*)	$C-CH_2-C$
XII	8,6 (*m*)	7,0–8,6 (pics non résolus)	$H_{2,6}$
	7,6 (*m*)		H_4
	7,0 (*m*)		$H_{3,5}$
XIII	8,6 (*m*)	7,0–8,7 (pics non résolus)	$H_{2,6}$
	7,6 (*m*)		H_4
	7,0 (*m*)		$H_{3,5}$

* Déplacements chimiques en ppm. *s* = singulet; *m* = multiplet. Tous les spectres ont été enregistrés en solution dans le d_6-benzène avec le TMS comme référence interne.
** Solvant: éther.

Il est probable que le ligand se trouve en position *cis* dans un complexe octaédrique. Ces résultats confirment la structure proposée par THIELE et MÜLLER[4].

Dans le cas du complexe VII, nous avons pu observer distinctement un singulet correspondant aux groupes méthyle de l'amine liée ($\delta = 2{,}33$ ppm) et un deuxième singulet pour les mêmes groupes dans l'amine ($\delta = 2{,}22$ ppm). L'addition successive d'amine conduit uniquement à l'augmentation des pics à $\delta = 2{,}22$ et à $\delta = 2{,}75$ ppm[7].

[6] R. TABACCHI et A. JACOT-GUILLARMOD, *Helv. Chim. Acta* (à paraître).
[7] Les protons du groupe méthylène donnent, dans le complexe, un pic large et mal résolu à 2,6–2,8 ppm.

La stabilité thermique des complexes $TiR_4 \cdot 2{,}2'$-dipyridile, nous a permis d'enregistrer leurs spectres IR (tableau 3).

Tableau 3. Relevé des spectres IR du 2,2′-dipyridyle et de ses complexes avec TiR_4*

Nombre d'onde dans le ligand (cm^{-1})	Nombre d'onde dans les complexes (cm^{-1}) I	II	III
3100–3000	bandes non résolues		
		(3030)**	(3050–3020)
1575	1590	(1595)	(1590)
	1565	(1570)	(1570)
1552	1555	1555	1555
	1485	(1490)	(1485)
1450	1462	1470	1470
		(1440)	(1435)
1410	1430	1410	1410
	(1305)		
1245	1230	1250	1240
1130	1150	(1150)	(1150)
1090	1090	(1100–1000)	(1085)
995	1010	1020	(1020)
760	757	(760)	(760)
	730	(730)	(730)
650	650	(680)	650
618		620	630
400	415–400	450	(540)
			450
			410

* 0,5–1% de substance incorporée dans du KBr.
** Les bandes entre parenthèses sont déjà présentes dans le spectre du tétraorganotitanique de départ.

D'une manière analogue à ce que nous observons dans le cas des complexes avec le tétrachlorure de titane[8], les bandes à 3000 cm^{-1} ne sont plus résolues. Nous enregistrons aussi des déplacements hypsochromes de 20 à 30 cm^{-1} pour les bandes à 1575, 1450, 1130 et 995 cm^{-1}.

Dans tous les spectres étudiés, nous notons la présence de plusieurs bandes qui doivent être attribuées aux différentes vibrations du reste organique. Ainsi, la bande à 1305 cm^{-1} peut être assignée à la vibration de déformation du groupe méthyle.

En plus, dans chaque cas, nous observons vers 400 à 450 cm^{-1} la bande de la liaison coordinatrice titane-azote[8,9].

La bande correspondant vraisemblablement à la liaison titane-carbone[10] à 540 cm^{-1} est bien résolue dans le complexe III. Le spectre IR du complexe XIII présente des bandes à 1630, 1530 et 1000 cm^{-1}.

Une étude détaillée des spectres ainsi que l'analyse et les propriétés de ces complexes seront communiquées ultérieurement.

RAFFAELE TABACCHI et
ANDRÉ JACOT-GUILLARMOD
Institut de chimie, Université de Neuchâtel

[8] K. BOUSTANY, K. BERNAUER et A. JACOT-GUILLARMOD, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 1120.
[9] G. W. H. FOWLES et R. A. HOODLESS, *J. Chem. Soc. 1960*, 366.
[10] M. P. GROENEWEGE, *Z. physik. Chem. 18* (1958) 147.

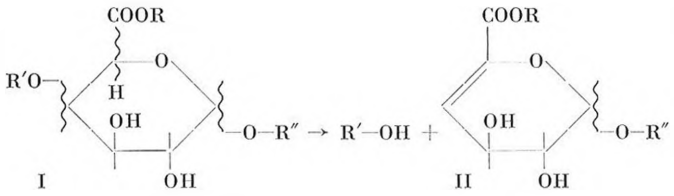
Versammlungsberichte

Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

3. Februar 1970

Prof. Dr. J. Kiss (Chemische Forschungsabteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co., AG Basel), *β-Eliminierungsreaktion bei einigen Pyranosid- und Furanosiduronat-Derivaten*

Der β-eliminative Abbau von 4-substituierten natürlichen Hexopyranosiduronat-Polysacchariden I erwies sich als ein allgemeiner Fragmentierungsweg der Natur[1]. Als Reaktionsprodukte wurden Oligosaccharide mit einem terminal gebundenen 4,5-ungesättigten 4-Desoxyhexopyranosiduronat-Anteil II isoliert.



R = —H, —CH_3; R′, R″ = substituierter Pyranosid-Zucker

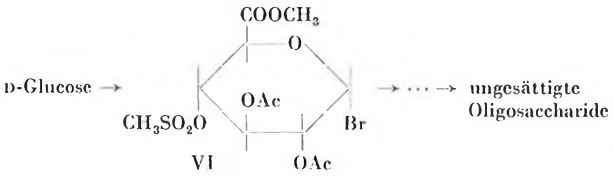
Dieser Abbau wird in der Natur durch Enzyme katalysiert; ähnliche Abbaureaktionen wurden ferner unter sehr milden Bedingungen in alkalischem Medium oder mit Hilfe von Diazoalkanen ausgeführt[2].

Wir prüften diesen β-eliminativen Abbau an synthetischen Modellverbindungen unter besonderer Berücksichtigung der Konfigurations- und Konformationsfragen des Hexopyranosiduronat-Ringes.

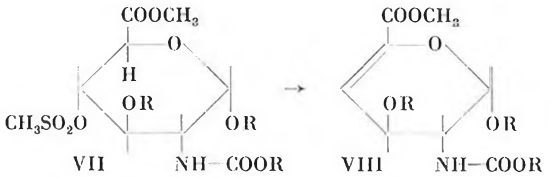
Die *axial*(C5–H)-*äquatoriale*(C4-Abgangsgruppe)-β-Eliminierung, welche in der Klasse der Mucopolysaccharide gefunden wurde, wurde an Benzyläther-geschützten D-Glucopyranosiduronat-Derivaten III geprüft, wobei als Abgangsgruppe der 4-O-Methylsulfonyl-Rest gewählt wurde.

Die Struktur des erhaltenen 4,5-ungesättigten 4-Desoxyhexopyranosiduronat-Derivates V wurde durch analytisch- und physikalisch-chemische Methoden (UV-, IR-, NMR-, ORD- und CD-Spektroskopie) geprüft. Zum selben Zweck haben wir die klassischen Methoden der Struktur- und Stereokorrelation herangezogen, wobei durch eine mehrstufige Umwandlung 2-Desoxy-L-xylose-3,4-di-O-benzyläther isoliert wurde.

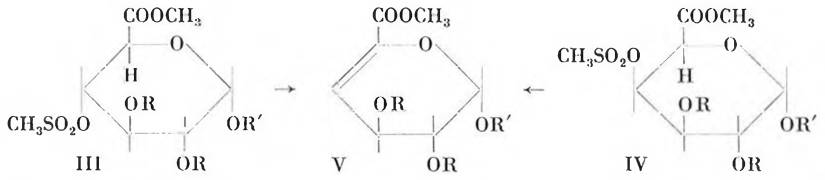
Für die Herstellung von Oligosacchariden mit terminalgebundenem 4,5-ungesättigten 4-Desoxyhexopyranosiduronat-Anteil wurde die Synthese eines 1-Desoxy-1-brom-D-glucopyranosiduronat-4-O-methansulfonat-Derivates VI aus D-Glucose ausgearbeitet. VI erwies sich als ein wertvolles potentielles Zwischenprodukt in der Synthese der obenerwähnten ungesättigten Oligosaccharide.



Die Mesylat-β-Eliminierungsreaktion kann man unter gleich milden Bedingungen auch in der Klasse der Aminozucker verwenden und die entsprechenden 4,5-ungesättigten 4-Desoxyaminohexopyranosiduronat-Derivate erhalten.



R = —CH_2—C_6H_5



R = —H, —CH_2—C_6H_5; R′ = —CH_3, —CH_2—C_6H_5

Für die Prüfung der *diaxialen* β-Eliminierungsreaktion wurde der analoge, geschützte D-Galactopyranosiduronat-4-methansulfonsäureester IV eingesetzt.

Die Konformation beider Hexopyranosiduronate (III und IV) wurde mit Hilfe der NMR-Technik geprüft und die Cl-Konformation bestätigt.

Die β-Eliminierungsreaktion wurde an diesen Modellsubstanzen in Gegenwart eines geringen Überschusses an KOH in Methanol bei Raumtemperatur studiert und in beiden Fällen das Enolacetal-Uronat V mit guter Ausbeute isoliert. Kein nennenswerter Geschwindigkeitsunterschied konnte zwischen den *a-*, *e-* und *diaxialen* Mesylat-β-Eliminierungen gefunden werden.

Die oben beschriebene β-Eliminierungsreaktion stellt eigentlich eine intramolekulare Oxydo-Reduktion dar, wobei 3-Desoxyulosonate produziert werden, welche in der Natur existieren (z.B. N-Acyl-neuraminsäuren, Ketodesoxyheptonate, Ketodesoxyoctonate usw.).

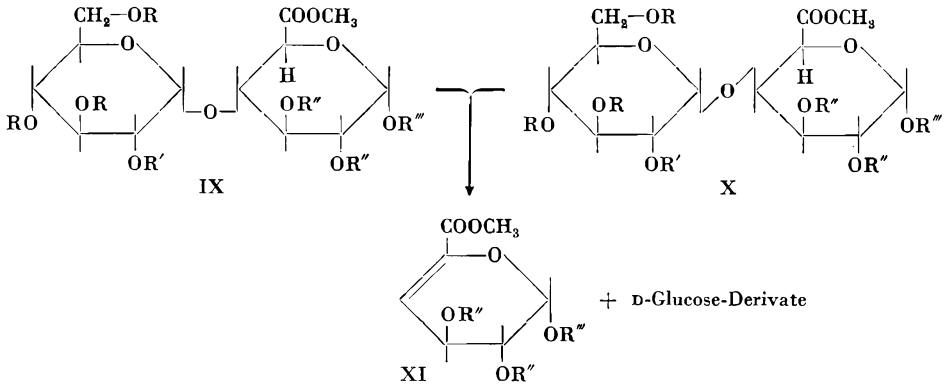
Da die Abgangsgruppe der in der Natur existierenden β-Eliminierungsreaktionen ein Pyranosidzucker-Derivat ist, haben wir weiterhin die *a-*, *e* und die *diaxiale* β-Eliminierungsreaktion an synthetischen, Benzyläther-geschützten Disaccharidуronaten geprüft.

Diese β-Eliminierungsreaktion wurde ebenfalls unter sehr milden Bedingungen (bei Raumtemperatur, in Gegenwart von CH_3ONa) ausgeführt und das Enolacetal-Uronat XI mit sehr guter Ausbeute erhalten.

Wir prüften weiterhin den «Neighboring group effect» an diesen synthetischen Disacchariden. Wir fanden, daß durch die Einführung einer Carboxamidfunktion an Stelle des Carbonsäureesters im Hexopyranosiduronat-Anteil die β-Eliminierungsreaktion stark gehemmt wird.

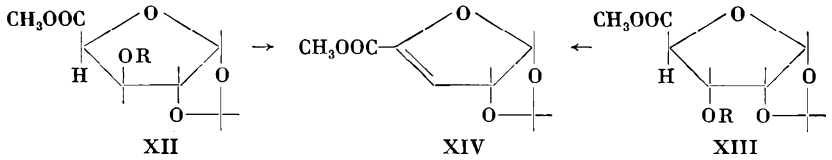
[1] A. Linker, P. Hoffman, K. Meyer, P. Sampson und E. D. Korn, *J. Biol. Chem. 235* (1960) 3061; P. Albersheim, H. Neukom und H. Deuel, *Helv. Chim. Acta 43* (1960) 1422.

[2] J. Kiss und F. Burkhardt, *Helv. Chim. Acta 52* (1969) 2622; *Carbohydr. Res. 10* (1969) 328; *Tetrahedron Letters 1970*, 1983.



R = —H, —$COCH_3$; R′ = —H, —SO_2CH_3; R″ = —CH_2—C_6H_5; R‴ = CH_3, —CH_2—C_6H_5

Abschließend wurde über eine ähnliche β-Eliminierungsreaktion in der Klasse der Pentofuranosiduronate berichtet: die *trans*-β-Eliminierung wurde am synthetischen D-Xylofuranosiduronat-3-O-methansulfonat-Derivat-XII und die *cis*-β-Eliminierung an D-Ribofuranosiduronat-3-O-methansulfonaten-XIII studiert:



R = —SO_2CH_3, —$PO(OC_6H_5)_2$

Als Abgangsgruppe wurde auch der Diphenylphosphat-Rest verwendet. Keine nennenswerte Stereoselektivität, bezüglich der relativen Lage des C4-Protons und der C3-Abgangsgruppe, konnte beobachtet werden. Letztere β-Eliminierungsreaktionen scheinen bei dem «stufenweisen Abbau» der Polyribonukleotide interessant zu sein[3].

Aufgrund der Versuchsergebnisse wurde der ElcB-Mechanismus für die oben beschriebenen β-Eliminierungsreaktionen vorgeschlagen, wobei Enolacetal-Zwischenprodukte postuliert wurden.

Am Schluß wurde die relative Stabilität der Pyranoid- und Furanoid-Zucker, welche *endo-* oder *exo*-Enolacetal-Doppelbindungen besitzen, diskutiert und die Gültigkeit des Stabilitätsprinzips von BROWN[4] in den meisten Fällen bestätigt.

[3] C.B.REESE, K.SCHOFIELD, R.SHAPIRO und LORD TODD, *Proc. Roy. Soc. 1960*, 290; *J. Chem. Soc. 1963*, 1149.

[4] H.C.BROWN, H.J.BREWSTER und H.SCHECHTER, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 467; *J. Org. Chem. 22* (1957) 439.

Summarized by the author

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich

4. Mai 1970

H.YASUDA (Camille Dreyfus Laboratory, Research Triangle Institute, Post Office Box 12194, Research Triangle Park, North Carolina 27709), *Pore-Model Versus Free Volume Concept for Interpretation of Transport Through Polymer Membranes*

Transport properties of polymer membranes can be characterized by permeability coefficients of certain permeants. The permeability coefficient, in a general sense, is the proportionality coefficient which relates the flux of the permeant to the driving force gradient which is measured in the external phases in contact with both sides of the membrane. Therefore, the permeability coefficient itself does not tell anything about the structure of the membrane or mechanism of the transport.

In order to analyze the permeability coefficient in terms of membrane structure or of the transport mechanism, it is necessary to use membrane models and assign the mechanism of transport in the models. Heretofore, the permeability coefficient has been interpreted with the pore model, in which an alley of capillaries perpendicular to the membrane surface are assumed. Also the permeability coefficients have been interpreted in the corresponding parameters of the model such as porosity, pore radius, and the tortuosity factor which is related to the actual path length in the capillaries to the membrane thickness.

The pore-model may provide a tool to distinguish membranes on somewhat of a qualitative basis; however, it is far from having the structure of realistic (homogeneous) polymer membranes. The recent work based on the concept of free volume (or volume element available for the transport of a permeant) in a polymer membrane revealed that many aspects of membrane transport, such as selectivity among solutes and semipermeability (selectivity between solute and solvent) can be best understood by this approach. Details of this approach are seen in *Makromol. Chem. 126* (1969) 177–86.

The most significant discrepancy between these two membrane models is the meaning and the role of the tortuosity factor used in the pore-model. In the pore-model, there is no way to describe the tortuosity factor as a function of membrane parameters and, in fact, the factor is often used as a convenient parameter which takes care of a discrepancy between experimental results and expected values. In a modification of the pore-model, correction has been introduced for the frictional factor as the size of the permeant approaches the size of the capillaries; however, even in this case, the tortuosity factor is assumed to be in unity.

The comparison of parameters involved in both models indicates that the homogeneous polymer model mathematically corresponds to a special case of pore-model where the tortuosity factor τ is given by a function of porosity ε as $\tau = e^{-\alpha\left(\frac{1}{\varepsilon}-1\right)}$, where α is the proportionality constant related to the size of

the permeant. This indicates that paths available for transport of permeant in the homogeneous polymer membranes are extremely tortuous, and that the tortuosity factor often neglected or assumed to be a constant in the pore-model plays a predominantly important role in the permeability of polymer membranes. The permeability of solvent and solutes exclusively depend on the volume fraction of solvent in the solvent swollen polymer membranes. The movement of solvent through polymer membranes has a decisive role on the transport of solutes. The movement of solvent under diffusive and hydraulic conditions is dependent upon the volume fraction of the solvent. That is, in the low solvent content region the solvent moves by diffusion regardless of whether a pressure gradient exists or not; however, the solvent under hydraulic pressure gradient moves by bulk flow in the high solvent content region and the flow rate may be over several hundred times higher than that of pure diffusive flux.

Many membrane transport parameters, such as dialysis rates of various solutes and retention of solutes by reverse osmosis, seem to be well explained by the permeability coefficient based on the parameters involved in the homogeneous polymer membrane model (based on the free volume concept of transport).

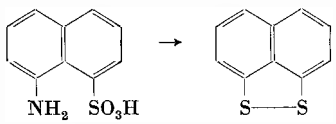
The transport of ions through ionic polymer membranes (both diffusive and under hydraulic conditions) can be explained by the same approach with consideration of the ionic field and the repulsion of similar charges which modify the volume element considered in transport through nonionic polymer membranes. *Summarized by the author*

Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

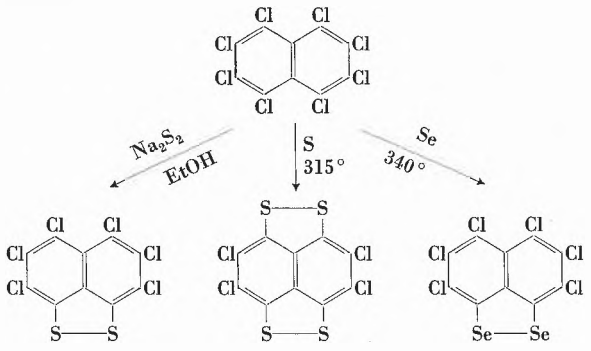
2. Juni 1970

E. Klingsberg (American Cyanamid Company, Bound Brook, N.J., U.S.A.), *Polycyclic Derivatives of 1,2-Dithiole and Diselenole*

The preparation of naphtho [1,8-*cd*]-1,2-dithiole from 8-amino-1-naphthalenesulfonic acid has recently been investigated by Zweig and Hoffmann[1]:



Perchloro derivatives and analogs are much easier to prepare, by means of nucleophilic displacement reactions of octachloronaphthalene:



The first of these reactions was discovered by Thelin[2]; all three proceed smoothly in high yield. The products are stable high-melting solids, with similar ultraviolet absorption spectra as would be expected.

Summarized by the author

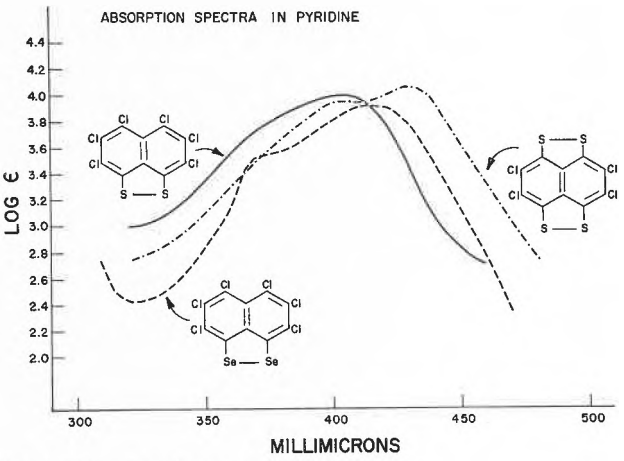


Fig. 1. Absorption Spectra in Pyridine

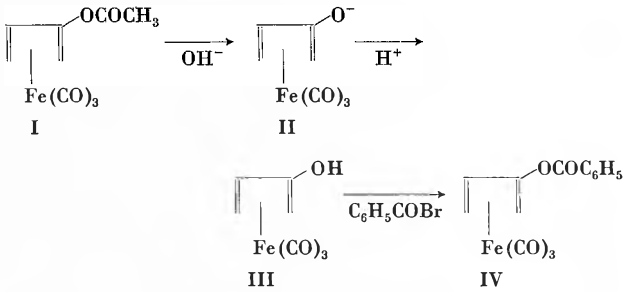
Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

June 4, 1970

Charles H. DePuy (Department of Chemistry, University of Colorado, Boulder, Colorado, U.S.A.), *Hydroxybutadiene Tricarbonyliron*

Relatively few transition metal complexes have been prepared in which a halogen or oxygen is directly attached to the organic ligand. From an organochemical point of view functional groups of this type could be especially useful in exploring synthetic and mechanistic problems among complexes. Toward this goal the three possible bromo and acetoxybutadiene tricarbonyliron complexes have been prepared.[1]

Hydrolysis of 2-acetoxybutadiene tricarbonyliron (I) and acidification produces 2-hydroxybutadiene tricarbonyliron (III) which can be benzoylated (IV).

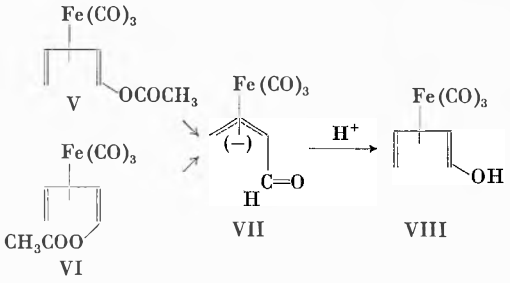


Spectroscopic studies on the anion II indicate that it has the structure shown. In contrast, both *syn*- (V) and *anti*-1-acetoxybutadiene tricarbonyliron (VI) give the same *syn*-1-hydroxy complex (VIII) on hydrolysis. In this case the intermediate anion has been shown to have the allyl anion structure VII.

In this anion there is relatively free rotation about the bond joing the aldehyde group to the complex. Nevertheless, if the hydrolysis is carried out at $-60°$ and the anion benzoylated at that temperature, some of the *anti* benzoate is formed, along with a larger amount of the *syn* isomer.

[1] A. Zweig and A. K. Hoffmann, *J. Org. Chem. 30* (1965) 3997.
[2] J. H. Thelin, U.S. 2,905,695 (1959).

[1] C. H. DePuy, R. N. Greene, and T. E. Schroer, *Chem. Comm. 1968*, 1225.



Hydroxybutadiene tricarbonyliron complexes are readily oxidized by air, but are otherwise stable, crystalline compounds. Chemical reactions on their anions invariably lead to attack on oxygen, giving butadiene complexes. Substitution reactions can be carried out on the acetoxy complexes,[2] giving a route to disubstituted butadiene complexes.

[2] E. O. Greaves, G. R. Knox, and P. L. Pauson, *Chem. Comm. 1969*, 1124.

Summarized by the author

Chronik

Robert Käppeli 70jährig

Robert Käppeli, der am 21. Juli seinen siebzigsten Geburtstag feiert, zählt gewiß zu den prominentesten und profiliertesten schweizerischen Industriellen unserer Tage. Als Mann eigener Kraft arbeitete er sich, aus einfachen Verhältnissen stammend, bis zur Spitze eines weltweit tätigen Unternehmens empor. Seine umfassende Ausbildung, seine wache Intelligenz und seine starke Persönlichkeit waren die Grundlagen für seine Laufbahn.

Voll und ganz konnte er seine besonderen Fähigkeiten in der CIBA entfalten, in die er 1934 eintrat. Nach einem raschen Aufstieg zum Delegierten des Verwaltungsrates fiel es ihm zu, den CIBA-Konzern nach dem Krieg neu zu gestalten. Diese Aufgabe führte er mit Ausdauer, Einfühlungsvermögen und Zielstrebigkeit durch: die heutige, unverkennbare Gestalt und Struktur des Konzerns ruht auf den Fundamenten, die er geschaffen hat.

Ganz besonders lag ihm immer – neben wirtschaftlichen Fragen – die wissenschaftliche Forschung am Herzen. Er förderte sie, ideenreich und tatkräftig; weitgehend seiner Initiative entsprangen etwa die 1947 gegründete «CIBA Foundation for the Promotion of International Cooperation in Medical and Chemical Research», das 1963 eröffnete Forschungsinstitut der CIBA in Goregaon (Indien) und das im gleichen Jahr eingerichtete Woodward-Forschungsinstitut im Basler Werk der CIBA. Sein Wirken ist denn auch mehrfach ausgezeichnet worden: 1955 ernannte ihn die Eidgenössische Technische Hochschule und 1963 die Universität Freiburg im Üchtland zum Ehrendoktor.

Robert Käppeli ist sich stets der Verantwortung der Öffentlichkeit gegenüber bewußt gewesen, die Stellung und Einfluß als führender Unternehmer mit sich bringen. Weitblickend hat er schon früh nachdrücklich die Idee des Gewässerschutzes verfochten; er setzte sich voll dafür ein, denn er erkannte klar, wie notwendig Landschaftspflege in unserer industrialisierten, mehr und mehr verstädterten Kulturlandschaft ist.

Dauernde Verdienste hat er sich auch als Förderer des öffentlichen Kunstlebens erworben. Seine Sammlung antiker Kunst – eine seiner Liebhabereien – bildete mit den Grundstock des im Mai 1966 eingeweihten Basler Antikenmuseums; die Universität verlieh dem Mäzen die Ehrendoktorwürde.

Die außergewöhnliche Spannkraft, die Robert Käppeli auszeichnet, wird ihn auch weiterhin alle kommenden, großen Aufgaben zum Wohle des Unternehmens sowie der Öffentlichkeit meistern lassen. Dabei begleiten ihn unsere besten Wünsche.

Ehrung. Die Universität von Turku (Finnland) hat Dr. Georg Busch, Professor für Physik an der ETH Zürich, für seine Verdienste auf dem Gebiet der Festkörperphysik den Titel eines Ehrendoktors verliehen.

Universität Basel. PD Dr. Peter W. Schiess wurde mit einem Lehrauftrag für organische Chemie betraut.

Universität Bern. Auf eines der beiden vakanten Ordinariate für anorganische Chemie wurde Prof. Dr. Paul Schindler, bisher vollamtlicher Extraordinarius für analytische Chemie und Lösungschemie, gewählt. – Zu vollamtlichen Extraordinarien wurden befördert: PD Dr. Andreas Ludi für anorganische Chemie, insbesondere Strukturchemie, und PD Dr. Eberhard Schmidt für physikalische Chemie, insbesondere Elektrochemie. – PD Dr. Hans-Rudolf von Gunten, hauptamtlicher Mitarbeiter am Eidgenössischen Institut für Reaktorforschung in Würenlingen, wurde zum nebenamtlichen Extraordinarius mit einem Lehrauftrag für Radiochemie befördert. – Das am Institut für theoretische Physik errichtete vollamtliche Extraordinariat wird ab 1. September 1970 für die Dauer eines Jahres Prof. Dr. H. Banerjee übertragen. – PD Dr. Hermann Debrunner, Oberassistent-Lehrbeauftragter, wird zum vollamtlichen Extraordinarius für Physik, insbesondere Physik der kosmischen Strahlung, *ad personam* befördert.

Universität Neuenburg. Dr. Pierre Banderet wurde zum Ordinarius für numerisches Rechnen und Informationsverarbeitung ernannt.

ETH *Zürich.* Die Assistenzprofessur für Experimentalphysik, insbesondere Festkörperphysik, wurde in ein Extraordinariat für Experimentalphysik umgewandelt und Dr. sc. nat. Fritz Kneubühl zum außerordentlichen Professor für dieses Lehrgebiet befördert. – Dr. sc. math. Claude Burdet, Mathematiker am Institut für Operations Research, hat sich für das Gebiet der «Angewandten Mathematik» an der Abteilung für Freifächer habilitiert. – Dr. Jakob Landis wurde zum Extraordinarius für Tierernährung ernannt.

CERN. Der österreichische Professor WILLIBALD KARL JENTSCHKE wurde für eine Amtszeit von vier Jahren zum neuen Generaldirektor der Europäischen Organisation für Kernforschung (CERN) in Genf-Meyrin gewählt als Nachfolger des auf 1. Januar 1971 zurücktretenden französischen Professors BERNARD P. GREGORY. Professor JENTSCHKE ist seit fünfzehn Jahren an der Universität Hamburg tätig.

Gründung einer Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für biomedizinische Technik. In Basel haben sich am 30. Mai 1970 Forscher aus Wissenschaft und Industrie zur konstituierenden Mitgliederversammlung der Schweizerischen Arbeitsgemeinschaft für die Anwendung der Physik und der technischen Wissenschaften in Biologie und Medizin versammelt. Dieses interdisziplinäre Interessengebiet, im Englischen kurz «Biomedical Engineering» genannt, hat zum Ziel, den Kontakt und die Zusammenarbeit zwischen Ingenieuren, Physikern und Mathematikern einerseits und Klinikern, Physiologen und Biologen andrerseits zu fördern. Ferner will die Arbeitsgemeinschaft zur Rationalisierung von Arbeitsmethoden in Spitälern, zur Dokumentation und zur Förderung der akademischen Lehre innerhalb ihres Interessengebietes beitragen.

Stiftung zugunsten eines kantonalen Instituts für Mikrobiologie in Neuenburg. In Neuenburg wurde eine Stiftung zur Schaffung eines kantonalen Instituts für Mikrobiologie gegründet. Der Kanton leistete einen Beitrag von 254000 Franken und gewährte ein Darlehen von 380000 Franken. Im übrigen werden sich die wichtigsten Gemeinden des Kantons, der Neuenburger Ärzteverband und die Spitäler an der Finanzierung des Instituts beteiligen. Das Institut für Mikrobiologie, das in den alten Gebäuden des Spitals von La Chaux-de-Fonds eingerichtet werden soll, wird für die Spitäler und Ärzte des Kantons arbeiten.

† *Professor Henri de Diesbach.* Am 31. Mai 1970 ist Dr. HENRI DE DIESBACH, ehemaliger Professor für Chemie an der Universität Fribourg, im Alter von 90 Jahren gestorben. Das Lebenswerk des Verstorbenen wurde anläßlich seines 85. Geburtstages in *Chimia 19* (1965) 191 gewürdigt.

Informationen

7. Prager Symposium über Makromoleküle. Unter der Schirmherrschaft der IUPAC veranstaltet das Institut für Makromolekulare Chemie und die Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften vom 7. bis 10. September 1970 in Prag ein Symposium über Makromolekulare Chemie mit dem Hauptthema «Polyvinyl-Chlorid – seine Bildung und seine Eigenschaften». Anfragen für Auskunft und Anmeldung sind zu richten an: Mikrosymposium-Sekretariat, c/o Institut für Makromolekulare Chemie, 1888 Petriny, Prag 6 (CSSR).

III. Internationaler Kongreß für Photographie und Film in Industrie und Technik. Während der «photokina» (Internationale Weltmesse der Photographie) wird vom 6. bis 8. Oktober 1970 in Köln ein III. Internationaler Kongreß für Photographie und Film in Industrie und Technik durchgeführt. Er wird von der Deutschen Gesellschaft für Photographie e.V., dem Verein Deutscher Ingenieure und der Deutschen Kinotechnischen Gesellschaft für Film und Fernsehen e.V. gemeinsam organisiert. Für Programm und nähere Auskunft wende man sich an das Kongreßbüro, Deutsche Gesellschaft für Photographie e.V., Neumarkt 49, D-5 Köln 1 (BRD).

International Congress on Industrial Waste Water. Das zweite Zirkular für diesen Kongreß, der vom 2. bis 6. November 1970 in Stockholm durchgeführt wird, ist mit den Unterlagen für die Anmeldung erhältlich beim Kongreßbüro, International Congress on Industrial Waste Water, Drotting Kristinas väg 47, S-114 28 Stockholm (Schweden).

Veranstaltungen des CITCE. Vom Comité International de Thérmodynamique et de Cinétique Electrochimiques (CITCE) werden zwei Veranstaltungen angekündigt: Vom 31. Mai bis 4. Juni 1971 findet in Rom ein Symposium mit dem Titel «Biological Aspects of Electrochemistry» statt. Auskunft erteilt Dr. H. TANNENBERGER, Secretary General of CITCE, Batelle Institute, 7, route de Drize, CH-1227 Carouge-Genève. – In Stockholm wird vom 27. August bis 2. September 1972 der 23. CITCE-Kongreß durchgeführt mit den Hauptthemen: «Electrochemical Engineering» und «Accelerated Corrosion Testing with Electrochemical Methods». Referate können bis zum 31. Dezember 1970 angemeldet werden bei Professor G. WRANGLÉN, Royal Institute of Technology, Stockholm 70 (Schweden).

Interkama 1971. Vom 14. bis 20. Oktober 1971 findet in Düsseldorf der 5. Internationale Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik statt. Sie wird organisiert von der Düsseldorfer Messegesellschaft, NOWEA, D-4 Düsseldorf 10.

3. Internationale Konferenz über Thermoanalyse. Die International Confederation for Thermal Analysis veranstaltet ihre dritte internationale Konferenz vom 23. bis 28. August 1971 in Davos. Folgende Sektionen sind vorgesehen: Advances in Instrumentation. Inorganic Chemistry. Organic Chemistry, including Polymers. Ceramics. Earth Sciences. Weitere Informationen können bei Dr. MAX MÜLLER-VONMOOS, Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH, Sonneggstraße 5, 8006 Zürich, angefordert werden.

Jahrbuch Chemische Industrie. Die 19. Ausgabe des «Jahrbuches für Chemische Industrie», die kurz vor der Achema 70 erschienen ist, ist der europäischen Chemie-Wirtschaft gewidmet. Die Strukturwandlungen dieses Wirtschaftszweiges in der Schweiz, in Deutschland, in Frankreich, in Italien und in Großbritannien werden von kompetenten Autoren beleuchtet und die Beiträge durch Statistiken ergänzt. Ein weiterer Artikel in der 120 Seiten starken Ausgabe befaßt sich mit der Forschung in der pharmazeutischen Industrie im allgemeinen, während zwei weitere Beiträge einerseits dem Kampf gegen die Lepra und andrerseits der Kontrolle der Pflanzenschutzmittel in der Schweiz gewidmet sind. Daß zwei internationale Veranstaltungen dieses Jahr ein Jubiläum feiern können, findet im *Jahrbuch Chemische Industrie* ebenfalls einen Niederschlag: sowohl «50 Jahre Achema» wie «20 Jahre Fatipec» bilden zwei aufschlußreiche Rückschauen, aus denen die Bedeutung dieser Organisationen hervorgeht. Verlag, Redaktion und Druck: Vogt-Schild AG, 4500 Solothurn 2.

Achema-Jahrbuch 1968/70. Das turnusgemäß alle drei Jahre vor einer Achema erscheinende Jahrbuch ist siebenteilig gegliedert. Band I trägt den Titel *Europäische Forschung und Lehre im Chemie-Ingenieur-Wesen.* Er umfaßt einen «Allgemeinen Teil» und einen Teil über «Forschungs-Institute» mit den Berichten europäischer Hochschul- und Forschungsinstitute auf dem Gebiet des Chemie-Ingenieur-Wesens.

Umbau des EIR-*Reaktors Diorit.* Vor zehn Jahren wurde beim Eidgenössischen Institut für Reaktorforschung Würenlingen der erste schweizerische Reaktor, der Diorit, in Betrieb genommen, der seither für unzählige wissenschaftliche Versuche wertvolle Dienste geleistet hat. Er diente zur Durchführung reaktorphysikalischer Versuche, zur Bestrahlung von neuen Reaktorkomponenten und Brennstofftypen, zur Herstellung von Radioisotopen sowie als Neutronenquelle für physikalische Versuche verschiedener Hochschulen des In- und Auslandes. Am 15. Mai 1970 ist nun der Reaktor abgestellt worden, und bis Ende 1971 dauernde Umbauoperationen nahmen ihren Anfang. Dieser Umbau wird zwar nicht einen neuen, nach modernsten Gesichtspunkten ausgerichteten Reaktor bringen, doch ermöglicht er es, mit vertretbaren Kosten die teure Diorit-Anlage noch für eine weitere Periode auszunützen und die bisherigen Leistungen sogar angemessen auszubauen.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Frei Hans Tobias, dipl. Ing.-Chem. ETH, Dreilindenstraße 50, 6000 Luzern

Holliger Herbert, dipl. Chem. HTL, J. J. Balmer-Straße 1/516, 4053 Basel

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Wirtschaft

Argentinien. Das argentinische Arzneimittelgesetz, das am 28. Februar 1970 abgelaufen war, wurde von den argentinischen Behörden durch ein neues Gesetz um weitere neunzig Tage verlängert.

Belgien. Am 1. Januar 1971 wird Belgien – als vorletztes Land der EWG – die Mehrwertsteuer nun endgültig einführen. Italien ist somit das letzte Land, das die Mehrwertsteuer noch nicht eingeführt hat.

Dominikanische Republik. Die Behörden von der Dominikanischen Republik haben kürzlich das bis dahin gültige Gesetz vom 19. Oktober 1964 außer Kraft gesetzt. Nunmehr brauchen künftig keine Einfuhrdepots in Höhe von 40% des *fob*-Wertes mehr gestellt werden.

Uganda. Der Staatspräsident von Uganda hat am 1. Mai 1970 Nationalisierungsmaßnahmen verkündet. Nach den neuen Maßnahmen wird der Außenhandel des Landes künftig zu 100% von einer noch zu gründenden staatlichen Gesellschaft abgewickelt.

Kamerun. Das Einfuhrregime für das Jahr 1970 bringt die Liberalisierung einer ganzen Reihe von Produkten, wie z. B. Farbstoffen und Insektiziden.

Sambia. Laut einer Veröffentlichung der Regierung von Sambia dürfen mit sofortiger Wirkung alle in Sambia ansässigen ausländischen Gesellschaften ihre Gewinne wieder in voller Höhe ins Ausland transferieren. Seit April 1968 war es ausländischen Gesellschaften gestattet, nur 50% der Gewinne ins Ausland zu transferieren, die restlichen 50% mußten in Sambia reinvestiert werden.

Saudi-Arabien. Gemäß einer kürzlichen Veröffentlichung des Gesundheitsministers von Saudi-Arabien werden Arzneimuster nur noch dann bei der Einfuhr zollfrei belassen, wenn sie folgende Aufschrift in arabischer Sprache tragen: «Arzneimuster – Verkauf untersagt.» Dieser Vermerk in arabischer Sprache muß sowohl auf der äußeren als auch auf der inneren Umschließung des Musters angebracht sein.

Schweizerische chemische Industrie

Schweizerische Gesamtausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen April im 1970, kumulativ für Januar bis April 1970, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	April 1970	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis April 1970	April 1969	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis April 1969
Maschinen und Apparate	427 121	22,0	1 550 548	350 984	21,9	1 306 329
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	112 511	5,8	409 650	95 438	6,0	379 501
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	86 513	4,5	300 538	61 602	3,8	246 751
Diverse Fahrzeuge	17 319	0,9	58 855	14 812	0,9	40 889
Diverse Metalle	126 563	6,5	445 105	101 383	6,3	378 592
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	60 873	3,1	217 077	85 309	5,3	300 433
Uhren	218 162	11,3	763 835	183 415	11,4	703 281
Chemische Erzeugnisse	**451 819**	**23,3**	**1 605 900**	**362 332**	**22,6**	**1 409 994**
Textilien (ohne Position 5910.01)	168 831	8,7	638 780	138 896	8.7	584 705
Übrige Warengruppen	270 087	13,9	961 267	210 946	13,1	785 930
Total	1 939 799	100,0	6 951 555	1 605 117	100,0	6 136 405
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 20,8		+ 13,3	+ 19,1		+ 15,6

Schweizerische Gesamteinfuhr

Warengruppen	April 1970	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis April 1970	April 1969	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis April 1969
Maschinen und Apparate	288 658	11,4	1 026 345	181 289	9,9	664 553
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	139 979	5,5	484 784	98 646	5,4	363 951
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	63 669	2,5	202 824	44 675	2,4	154 223
Diverse Fahrzeuge	273 398	10,8	881 145	178 033	9,8	664 445
Diverse Metalle	362 797	14,3	1 283 720	203 660	11,2	777 502
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	90 421	3,6	297 947	59 747	3,3	235 503
Uhren	16 047	0,6	53 774	11 240	0,6	40 968
Chemische Erzeugnisse	**282 174**	**11,1**	**1 008 061**	**205 182**	**11,3**	**797 392**
Textilien (ohne Position 5910.01)	217 046	8,5	845 506	176 648	9,7	697 565
Übrige Warengruppen	804 844	31,7	2 938 723	662 286	36,4	2 451 930
Total	2 539 033	100,0	9 022 829	1 821 406	100,0	6 848 032
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 39,4		+ 31,8	+ 20,1		+ 11,7

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat April 1970, verglichen mit April des Vorjahres, folgende Ausfuhren / Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapitel	Export				Import			
		April 1970	Total Jan. bis April 1970	April 1969	Total Jan. bis April 1969	April 1970	Total Jan. bis April 1970	April 1969	Total Jan. bis April 1969
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	5968	21456	5775	22500	24739	84180	17960	74599
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	162491	579359	125406	488404	100317	354216	66064	265831
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	86236	292882	72092	274599	18416	66690	14699	56227
Chemische Düngemittel	*31a*	17	91	222	820	2744	17282	1976	15880
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	94143	314975	69222	279640	20223	73064	15203	56354
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	19574	72143	17579	64974	11301	42117	8659	30377
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	9968	38138	7958	31221	8218	25763	6218	22255
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	986	3414	855	3110	2781	9812	2367	8690
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	1525	3380	280	1077	704	1913	488	2105
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	*37c*	69	476	61	226	1020	3558	893	2417
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	37102	167964	35272	146725	19801	62433	12526	50451
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	27716	90415	22243	77996	52562	193555	40697	148100
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div.*e*	6024	21207	5367	18702	19348	73478	17432	64106
Total		451819	1605900	362332	1409994	282174	1008061	205182	797392
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+ 24,7	+ 13,9	+ 22,2	+ 22,8	+ 37,5	+ 26,4	+ 27,4	+ 18,1

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* 1502.10, 1503.10, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. – *17* 1702.18. – *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, 2707.32, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Säulenchromatographie. Text der Hauptvorträge, Mitteilungen und Diskussionsbeiträge der 5. Internationalen Tagung über Trennmethoden in Lausanne, 7. bis 10. Oktober 1970. Redaktion: E. sz. Kováts. Herausgeber: Schweizerischer Chemiker-Verband. 285 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau 1970. Gebunden sFr. 56.–. – Der Schwerpunkt des Interesses hat sich bei den verschiedenen Arten von Chromatographie in den letzten Jahren verschoben. Die spektakuläre Entwicklung der Gaschromatographie hat auch bei den Methoden der Flüssig-fest- und Flüssig-flüssig-Chromatographie eine Renaissance hervorgerufen. – Die Organisatoren des Kongresses haben ein Gesamtthema gesucht, welches nicht allzuviel umfaßt, aber doch die meisten heute besonders aktuellen Probleme einschließt. Unter dem gewählten Titel «Säulenchromatographie» finden sowohl Flüssigkeits- wie auch Gas-Chromatographie Platz. Das Rückgrat des Kongresses bildeten acht Hauptvorträge, für die prominente Spezialisten eingeladen worden waren. Diese Vorträge geben einen Überblick über die Probleme, die heute besonders intensiv bearbeitet werden. Die etwa 40 Originalmitteilungen, die präsentiert wurden, waren aus einer größeren Zahl von Anmeldungen ausgelesen worden. – Der Kongreßbericht ist in neun Kapitel aufgeteilt. Acht davon enthalten je einen Hauptvortrag sowie die thematisch zugehörigen Mitteilungen. Die acht Haupttitel lauten: 1. Elektrophorese und Chromatographie. 2. Säulen-Flüssigkeitschromatographie. 3. Behandlung chromatographischer Phänomene durch den Chemie-Ingenieur. 4. Reaktionschromatographie. 5. Gel-Chromatographie. 6. Chromatographische Retentionsdaten. 7. Superkritische Fluidchromatographie. 8. Chromatographie labiler und aggressiver Substanzen. Das neunte Kapitel enthält schließlich jene Mitteilungen, die keinem dieser acht Themenkreise zugeordnet werden konnten. Die Diskussionsbeiträge zu den Hauptvorträgen und zu den Mitteilungen sind ebenfalls in den vorliegenden Bericht aufgenommen worden. Kongreßsprachen waren Französich, Deutsch und Englisch. Alle Beiträge sind in der Sprache abgedruckt worden, in der sie vorgetragen wurden. Der Bericht ist hervorragend geeignet, um sich über die neusten Entwicklungen auf dem Gebiet der Säulenchromatographie zu orientieren.

Organometallic Compounds. Formula Index to the 2nd Edition of Volumes I to III. Edited by M. Dub. VII + 343 pages. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1970. DM 72,–. – The decision was reached to make available this Formula Index to Volumes I, II and III which cover the literature of organometallic compounds from 1937–1964. Volume I, issued in 1966 deals with *Compounds of the Transition Metals (cf. Chimia 21* [1967] 270); Volume II (1967) with *Compounds of Germanium, Tin and Lead (cf. Chimia 21* [1967] 481); and Volume III (1968) with *Compounds of Arsenic, Antimony and*

Bismuth (cf. Chimia 22 [1968] 406). The Index has now appeared as an adjunct to these volumes and contains the compounds of all three volumes. – The molecular formulae show metal atoms first, followed by carbon, hydrogen and other non-metal atoms in alphabetical order. Monometallic and homopolymetallic compounds are followed by hetero-bimetallic, -trimetallic and -polymetallic compounds. Heterometallic compounds are listed under each metal. In addition, and this is indeed welcome, a list of corrections and additions to the three volumes are appended to the Index. – A work of the size of *Organometallic Compounds* requires an index for ease of reference, and those who possess the three volumes will be grateful to M. Dub and his collaborators for providing the Index. This series is now complete and the reviewer would hope that the appearance of an updated third Edition will follow in due course. *H. H. Zeiss*

Schweizerisches Lebensmittelbuch, 2. Band, Teil 1 Schluß, 3. Lieferung, Kapitel 21: *Eier und Eierkonserven*, mit Sachverzeichnis. Bearbeitet von der Schweizerischen Lebensmittelbuchkommission und dem Eidgenössischen Gesundheitsamt. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1969. Gelocht für Ordner. – Das Kapitel 21 ist unterteilt in die Unterkapitel «Schaleneier» und «Eierkonserven». Der Abschnitt Schaleneier dürfte beispielhaft sein für eine knappe, aber umfassende Beschreibung des Stoffgebietes in warenkundlicher und lebensmittelrechtlicher Beziehung sowie für eine ausreichende und ausgewogene Sammlung von erprobten Untersuchungsmethoden, die für eine amtliche Beurteilung dieses Lebensmittels notwendig sind. Besonderes Gewicht wird richtigerweise und mit mehreren Methoden auf die Altersbestimmung eines Eies gelegt. Im übrigen enthält das Kapitel eine ausführliche Tabelle über die Zusammensetzung der Hühnereier, bei der einzig die Angabe der Schwankungsbreiten noch wünschbar wäre, die für die Beurteilung gelegentlich nicht unwichtig sind. – Die Richtlinien zur Beurteilung von Eierkonserven und die entsprechenden Analysenmethoden zeugen von viel Fachkenntnissen und geben dem amtlichen Analytiker u. a. wertvolle Hinweise auf mögliche Fälschungen und deren Erkennung, wobei man gerne noch etwas über die Fettsäurezusammensetzung des Dotteröles und deren analytische Auswertung erfahren hätte. *E. Baumgartner*

Handbuch der Lebensmittelchemie. Herausgegeben von L. Acker, K.-G. Bergner, W. Diemair, W. Heimann, F. Kiermeier, J. Schormüller und S. W. Souci. Gesamtreadaktion: J. Schormüller. Band IV: *Fette und Lipoide.* XXIV + 1111 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 340,– (Subskriptionspreis DM 222,–). – Der Band über die «Lipoide» beginnt mit einem Kapitel von F. Gander, über die wirtschaftliche Bedeutung der Speisefette, der interessante Vergleiche zwischen der Vorkriegs- und der heutigen Produktion enthält. H. Wissebach beschreibt in einem etwas gedrängten Kapitel Vorkommen, Gewinnung, Zusammensetzung, Eigenschaften und Verwendung der Pflanzen- und Tierfette, wobei ebenfalls das klassische Inventar der Nachweismethoden für die wichtigsten Verfälschungen mit aufgenommen wurde. Allerdings fehlt bei den Nachweismethoden von Rinderfett in Schweinefett die zuverlässige Methode nach R. Viollier und E. Iselin, welche auf der Bestimmung der Vaccensäure beruht. – In einem interessanten Abriß über die Technologie der Fettgewinnung und Raffination berichtet F. Gander über den neuesten Stand dieser Techniken, wobei u. a. auch das interessante Problem der selektiven Härtung besprochen wird. Im selben Kapitel kommen ebenfalls die Margarineproduktion und die zahlreichen Fettemulgatoren für Nahrungsmittel ausgiebig zur Sprache. – Das wichtige Problem des Fettverderbs behandelt H. von Pezold in übersichtlicher und ausführlicher Weise. Der Abschnitt über die mikroskopische Untersuchung der ölliefernden Früchte und Samen von K. Hummel enthält zur Hauptsache zahlreiche zeichnerische, zum Teil schon ältere Darstellungen der verschiedenen Zellverbände, wobei man es gerne gesehen hätte, wenn für die visuelle Vermittlung dieser typischen Strukturen die heute sehr gut entwickelte Technik der Mikrophotographie mindestens als Übergang zu den Zeichnungen zur Anwendung gekommen wäre. – Mehr als die Hälfte des ganzen Bandes ist der Analyse der Fette und der Fettbegleitstoffe gewidmet (H. Pardun), wobei vom Autor richtig erwähnt wird, daß der Schwerpunkt der Methoden sich heute in Richtung aufwendiger und minuziöser Verfahren verschoben hat. Der Gewinn ist offensichtlich: die Trennung der Fettsäuren und Triglyceride, die Strukturaufklärung der Triglyceride und die Erfassung der zahlreichen, meist nur in kleinen Anteilen vorkommenden Fettbegleitstoffe ermöglicht eine weit sicherere Identifizierung und Charakterisierung der Fette als die Bestimmung der herkömmlichen Kennzahlen. Der den analytischen Methoden eingeräumte Platz ist daher voll gerechtfertigt, um so mehr, als nur geprüfte oder genormte Methoden beschrieben werden. – Das Kapitel darf ohne Vorbehalt als modern bezeichnet werden. Wie üblich beschließt K. G. Bergner diesen interessanten und wertvollen Band mit einer offenbar abschließenden Enumeration der lebensmittelrechtlichen Bestimmungen der Bundesrepublik Deutschland und der EWG. *E. Baumgartner*

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Introduction to Organic Chemistry. Von D. B. Bigley und R. J. E. Talbot. XII + 395 Seiten. Verlag Elsevier, Amsterdam 1969. Gebunden Dfl. 21.50.

Chemical Systems. Energetics, Dynamics, Structure. Von J. A. Campbell. XVI + 1111 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco 1970. Gebunden 104 s.

Nouveau traité de chimie minérale. Publié sous la direction de P. Pascal. Tome XV, 5e fascicule: *Transuraniens.* Coordinateur: M. Elston. XLIV + 807 pages. Edition Masson, Paris 1970. Relié 220 F.

Elektronenspinresonanz. Von K. Scheffler und H. B. Stegmann. Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 12. VIII + 506 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Gebunden DM 120,–.

General Chemistry. Von L. Pauling. 3. Auflage. XIV + 959 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco 1970. Paperbound 66 s.

Anorganische Chemie. Von K. Westermann, K. H. Näser und K. H. Gruhl. 7., durchgesehene Auflage. 708 Seiten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969. Gebunden MDN 29,80.

Physikalisch-chemische Rechenaufgaben. Von K. H. Näser. 4., verbesserte Auflage. 378 Seiten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1970. Gebunden MDN 18,50.

Eléments de cinétique chimique. Von M. Prettre et B. Claudel. Cours et documents de chimie, vol. 1. XVI + 191 Seiten. Verlag Gordon & Breach, Paris/London/New York 1970. Gebunden £ 6.

Structures, mécanismes et spectroscopie. 120 problèmes, 60 solutions. Von J. C. Maire und B. Waegell. Cours de documents de chimie, vol. 2. XII + 295 Seiten. Verlag Gordon & Breach, Paris/London/New York 1970. Gebunden £ 8.

Organic Peroxides, Vol. 1. Herausgegeben von D. Swern. X + 654 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 300 s.

Acides et bases. Par L. Rougeot. «Que sais-je?», N° 1384. 126 pages. Presses Universitaires de France, Paris 1970. Broché.

Quantentheorie. Von W. Franz. VII + 305 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Gebunden DM 88,–.

Pyridine Nucleotide-Dependent Dehydrogenases. Proceedings of an Advanced Study Institute held at the University of Konstanz, September 1969. Edited by H. Sund. XV + 472 pages. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Cloth DM 48,–.

Organikum. Von L. Kolditz. 9., überarbeitete Auflage. XXIII + 790 Seiten. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1969. Broschiert MDN 36,–.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

®*Relcasoft C*

Das Sortiment der Lederchemikalien der Sandoz AG, Basel, ist mit einem neuen Produkt erweitert worden: Relcasoft C, das zur Griffverbesserung aller Oberlederarten mit Bügelzurichtungen, wie beispielsweise Bekleidungs-, Polster- und Handschuhleder sowie Rindsofty, dient.

Mit lösungsmittellöslichen Toplacken, wie ® Relcasealer G, M oder ® Relcalack G, zugerichtete Leder erhalten durch Relcasoft C einen äußerst geschmeidigen, besonders weichen und angenehmen, aber nicht schmierigen Griff. Dabei werden weder der transparente Aspekt der Zurichtung noch die Echtheiten beeinträchtigt. Außerdem wirkt Relcasoft C auch antistatisch.

Relcasoft C wird ausschließlich in lösungsmittellöslichen Lacken, wie Relcasealer G und M sowie Relcalack G, eingesetzt. Werden in den Applikationsansätzen ® Savinyl-Farbstoffe mitverwendet, so wird deren Löslichkeit durch Relcasoft C nicht herabgesetzt (Zirkular 7382, in Vorbereitung).

CHIMIA Volumen 24 Fasc. 8-1970 Pag. 281–320

50 Jahre Schweizerischer Chemiker-Verband

Die Vorgeschichte

Nach dem Ersten Weltkrieg befand sich der Chemikerstand in einer besonders schwierigen Lage, die mehr oder weniger bis in die Vorjahre des Zweiten Weltkrieges andauerte. Wir finden immer wieder Hinweise darauf, daß die Gleichstellung der Chemiker mit den Vertretern anderer gleichwertiger technischer und wissenschaftlicher Berufsarten angestrebt werden müsse. Tatsächlich stellte beispielsweise der Kanton Bern mit dem Doktorhut versehene Chemieabsolventen seiner Hochschule zu bescheideneren Bedingungen an als einen Maschineningenieur der ETH. Umfragen ergaben, daß Chemiker mit fünf und mehr Jahren Praxis im Mittel auf Gesamtbezüge von etwa 7000 Franken im Jahr kamen. Die Älteren unter uns erinnern sich, daß es fast ein Risiko war, Chemie zu studieren. Es gab zahlreiche ausgebildete Chemiker, die sich ihren Lebensunterhalt mit anderer Betätigung verdienen mußten.

Unser geschichtlicher Rückblick will keineswegs einfach die Aussichten des Chemikers in den zwanziger und dreißiger Jahren beklagen. Die kurze Einleitung soll das Verständnis dafür wecken, daß der Schweizerische Chemiker-Verband in seinen Anfängen ein reiner Berufsverband war, der die Stellung des Chemikers zu verbessern suchte und dem die Stellenvermittlung ganz besonders am Herzen lag.

Wir stehen heute auf dem Standpunkt, daß man sich durchaus mit der Wahrung der Standesinteressen beschäftigen kann. Wir finden diese Absicht z. B. auch in den Statuten der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft verankert. Stoßend kann es werden, wenn sich rein gewerkschaftliche Bestrebungen breitmachen. Merkwürdigerweise wurden solche Tendenzen dem Schweizerischen Chemiker-Verband immer viel mehr verübelt als anderen Berufsständen oder anderen Zusammenschlüssen, die letzten Endes rein kommerzielle Ziele verfolgen.

Die Gründung und die ersten Jahre

In der *Neuen Zürcher Zeitung* vom 7. Juli 1920 lesen wir: «Am 4. Juli wurde in Bern ein Schweizerischer Chemiker-Verband gegründet. An der konstituierenden Versammlung nahmen Chemiker aus der ganzen Schweiz teil, die in fünfstündiger Sitzung die Statuten des Vereins berieten und einen Vorstand von sieben Mitgliedern wählten, der nun das weitere Vorgehen beschließen wird. Es wurde ein Schreiben von Bundesrat Chuard [der selber Chemiker war] verlesen, worin er das Bedauern ausspricht, nicht an der Sitzung teilnehmen zu können, und dem jungen Verein vollstes Gedeihen wünscht. Der Schweizerische Chemiker-Verband ist politisch vollständig neutral und hat zum Ziele, die Standesinteressen der Chemiker zu wahren und ihre Gleichstellung mit den Vertretern der gleichwertigen wissenschaftlichen und technischen Berufe anzustreben. Weitere Programmpunkte des Verbandes sind: Stellenvermittlung, Ausbau des Pensionen- und Versicherungswesens, Rechtsschutz, Schaffung eines Verbandsorgans. Alle Chemiker der Schweiz und schweizerische Chemiker im Ausland können dem Verband beitreten.»

Der Gründung waren sorgfältige Besprechungen in Bern vorangegangen. Sie erfolgte ebenfalls in Bern im Hörsaal des geologischen Instituts in der alten «reitenden Kavalleriekaserne» am Bollwerk, in der lange Zeit neben dem mineralogischen auch das pharmazeutische Institut beheimatet war.

Die Leitung des neuen Verbandes lag in den Händen von Dr. W. MÜLLER, Bern. Die Sorgen des Verbandes drehten sich um die angedeuteten Probleme. Anläßlich der Generalversammlung 1922 wird erklärt: «Im Schweizerischen Chemiker-Verband erhebt heute ein junges Pflänzlein seinen Kopf, dessen frischer Geist von gesunder Lebensfähigkeit zeugt. Das materielle Moment der Lohnregulierung ist bekanntlich ausgeschaltet, dafür aber soll der Zusammenschluß zur Einheit eine konstante Kraft erkennen lassen, welche das Banner des selbstbewußten Chemikerstandes hochhält. Wenn sich dann eine richtige Einschätzung auf die Öffentlichkeit überträgt, gelangt der Chemiker nach und nach in die ihm gebührende Lage, daß er von einem Forum aus mitsprechen kann und um Mitarbeit angegangen wird zur Lösung technischer Berufsfragen, zur Regulierung rechtlicher Beziehungen und zur Inspiration in Angelegenheiten, die die geistige, erzieherische Seite des Chemikerberufes berühren. Gute Anzeichen sind vorhanden, daß der Schweizerische Chemiker-Verband sich Achtung abringt und sich das Vertrauen und die Mitwirkung der Schweizer Chemiker gewinnt.»

Aber noch drei Jahre später heißt es: «Wir wollen in der öffentlichen Meinung nicht die Rolle eines Aschenbrödels spielen.»

Es wird auch gerügt, daß Chemiker in den Verband eintreten, bis er ihnen eine Stelle vermittelt hat, und ihm nachher wieder den Rücken kehren.

Schließlich ergeht man sich in weisen Leitsätzen: «Warum ist der Schweizerische Chemiker-Verband eine Notwendigkeit?

1. weil es viele Fragen gibt, die nur gemeinsam gelöst werden können.
2. weil sonst die Gelegenheit fehlt, den Chemiker aufzuklären, was für Fragen gemeint sind.
3. weil ein Bedürfnis vorhanden ist, die Kollektivität der Chemiker repräsentiert zu wissen, um mit ihr in Fühlung zu treten.
4. um von einer Zentralstelle aus die Wünsche der Chemiker entgegennehmen und prüfen zu können.
5. um dem Chemiker Vorteile zu bieten durch Schaffung von Institutionen für Arbeits- und Materialbeschaffung, für Versicherungen etc.
6. um eine Beratungsstelle für Chemiker und sonstigen Interessenten auszubauen.
7. um mit den übrigen Gruppen der Geistesarbeiter auf gleicher Basis unterhandeln zu können.
8. um öffentliche Propaganda zu machen für die Daseinsberechtigung und für das Ansehen des Chemikerstandes.
9. um dem Chemiker auf gelinde Art sagen zu können, daß er meist ein wenig ein sehr bequemer und rückständiger Herr ist.
10. weil es herrlich ist, Berufskollegen kennen zu lernen und mit ihnen Kameradschaft zu pflegen.
11. weil der Kampf, im Wirtschaftsleben sich zu behaupten, schön ist.
12. weil es gilt, dem Kollegen Nächstenliebe und Beistand zu erweisen.»

Recht vielsagend sind die folgenden Ausführungen aus dem Jahre 1925:

Die Krisis im Chemikerberuf

«Dieses Thema war kürzlich Gegenstand der Besprechung verschiedener Auslandzeitschriften, so daß die Behauptungen von einem Überangebot an Chemikern in den wichtigsten Kulturländern eine deutliche Bestätigung erfahren haben. In den Ausführungen sind die Krise und Vorschläge zur Behebung derselben vielseitig behandelt worden, und es soll hier in teilweiser Analogie eine Betrachtung über schweizerische Verhältnisse angestellt werden. – Die Tatsache steht auf jeden Fall fest, daß im Schweizerland zu viele Chemiker vorhanden sind, denn sonst wäre die Anzahl der beschäftigungslosen Kollegen nicht so beängstigend groß. Das starke Angebot und die geringe Nachfrage sind die unmittelbaren Ursachen unserer Berufskrise. Diese seit Friedensschluß auffallende Erscheinung rührt zum Teil davon her, daß Auslandschweizer ihre Stellen verloren haben und heimgekehrt sind. Zudem werden alljährlich zu viele Chemiker ausgebildet, und da das Ausland seine Grenzen sperrt, wird für die Schweiz die an den zehn Universitäten und Techniken stattfindende Produktion an Kulturträgern zum Verhängnis. So stehen heute leider die Verhältnisse, und es bleibt einem nur übrig, Mittel und Wege zu finden, wie eine größere Anzahl Chemiker, als bisher der Fall war, ihre Berufstätigkeit ausüben können. Man kann dabei die Frage vorlegen, ob die Fehler in den Wirtschaftsverhältnissen liegen oder ob der Chemiker eventuell den Ansprüchen nicht zu genügen vermöge. – Wenn man die vielgestaltigen Industriebetriebe ins Auge faßt, so läßt sich eine Bewandtnis mit der chemischen Wissenschaft leicht vorausklügeln, denn nach der Definition hat es Chemie mit der Materie selbst und mit den stofflichen Veränderungen zu tun. Demzufolge sollte fast jede Fabrik einen Chemiker benötigen. Es gibt aber eine Unmenge von Betrieben, wo man einen solchen anzustellen nicht im entferntesten daran denkt. Man begnügt sich mit einem Meister, der die althergebrachten Methoden getreu befolgt, aber aus seinem eigenen elementaren Wissen begreiflicherweise nicht viel Neues herausholen kann. Ein ausgebildeter Chemiker kostet allerdings etwas mehr, aber er wäre ganz sicher imstande, von andern Gesichtspunkten aus in den Betrieb einzugreifen und Verbesserungen anzubringen. Es gibt eine Reihe von Betrieben, die wie geschaffen wären, daß ein Chemiker das Steuer an die Hand nehmen sollte, aber es fehlt entweder an der nötigen Einsicht der Unternehmer oder an Belehrungen und Ratschlägen, die nicht zu ihnen zu dringen vermögen.»

Im Jahre 1925 übernimmt Dr. F. Schneider, Belp, die Leitung des Verbandes. Die Stellenvermittlung leistet nützliche Dienste und pflegt erstmals Kontakte mit der Schweizerischen technischen Stellenvermittlung. Dem Verband gehören gegen 200 Chemiker an.

Man erhält den Eindruck, daß Dr. Schneider wie seinem Vorgänger die mehr gewerkschaftliche Tendenz nicht besonders liegt, und es zeigen sich die ersten Bestrebungen das Gewicht der Tätigkeit auf den bildenden Sektor zu verlegen.

Aber noch bis zu der Revision im Jahre 1951 lautet der Zweckartikel der Statuten (1946) schlicht und einfach: «Der Zweck des Schweizerischen Chemiker-Verbandes ist die Wahrung und Förderung der Berufs- und Standesinteressen der Verbandsmitglieder.» Diese Fassung bedeutet gegenüber derjenigen von 1929 eine wesentliche Vereinfachung, denn dort war noch vermerkt: «Er überläßt den andern schon bestehenden chemischen Vereinen die Pflege von wissenschaftlichen und technischen Fragen.»

1927–1940

An der Generalversammlung 1927 in Bern übernimmt Dr. A. Ebert, damals in Bern, später in Basel, das Präsidium. Wir finden in der Folge neben der herkömmlichen Tätigkeit auch hie und da einen Vortrag erwähnt.

Es wurden Anregungen für die Ausgestaltung des Chemieunterrichtes diskutiert und gelegentlich auch Betriebe besucht, wie z. B. das Gaswerk Bern und die Carba, Liebefeld. Der Schwerpunkt des Verbandes lag offensichtlich in Bern, fehlte doch selbst ein monatlicher Nachtschoppen im alten Restaurant «Jura» am Bubenbergplatz nicht.

Viele Ideen wurden ventiliert. Man dachte an eine Verbandsbibliothek; es sollte eine vierzehntägig zirkulierende Lesemappe, die das *Chemische Centralblatt*, das *Journal of the American Chemical Society*, die *Zeitschrift für angewandte Chemie* und die *Zeitschrift für anorganische Chemie* enthalten hätte, geschaffen werden (1928). Daneben wurde gegen die unbefriedigende Einreihung des Chemikerberufes in die Besoldungsskala des eidgenössischen Beamtengesetzes protestiert und vieles andere mehr.

Ohne die Verdienste der damaligen Verbandsleitung übersehen zu wollen – alle lassen sich aus der zur Verfügung stehenden Dokumentation auch nicht herausschälen –, zweifelt man rückblickend in diesem Zeitabschnitt doch etwas an der Lebensfähigkeit des Verbandes. Der ohnehin nicht bedeutende Mitgliederbestand sank bis auf 50 Unentwegte ab.

1940–1946

Am 27. Oktober 1940 wurde Dr. Charles Schweizer, damals in Bern und später in Gersau, zum Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes gewählt. An der gleichen Sitzung trat W. R. Burri, dipl. Chem., in den Vorstand ein, dem er zuerst als Sekretär und dann als Kassier die Treue bis heute gehalten hat.

Trotz der Schwierigkeiten der Kriegsjahre bemühte sich der neue Vorstand mit Erfolg, dem Verband einen lebenswerten Inhalt zu geben. Es wurden Vorträge durchgeführt und Kurse abgehalten. Am Ende seiner Amtszeit konnte der Präsident auf 20 gehaltene Vorträge und einen Mitgliederbestand von 400 hinweisen.

Glücklicherweise hatte sich der Schweizerische Chemiker-Verband immer nur am Rande mit der Titelfrage des Chemikers zu befassen, da sie in der Hauptsache, namentlich auf der Stufe der Akademiker, durch die behördliche Ordnung gelöst ist. Einmal (1944) trat er gegen die Bezeichnung «Chemotechniker» auf. Offenbar mit wenig Erfolg, denn diese spukte noch lange, bis die gesetzliche Bezeichnung Chemiker HTL festgelegt war.

Samstag, den 27. und Sonntag, den 28. Januar 1945 beging der Verband die

Feier des 25jährigen Bestehens.

Generalversammlung, Festvortrag und ein sonntäglicher Einführungskurs über Vitaminuntersuchungsmethoden wurden im botanischen Institut der Universität Bern durchgeführt.

Die eigentliche Generalversammlung wies noch deutliche Tendenzen nach den Standesfragen hin auf, indem Honorare und Titelbezeichnung zur Sprache kamen. Bemerkenswert scheint, daß Beschluß über die Abhaltung eines Kurses über Abwasserreinigung in der Industrie zu fassen war, der dann auch am 29. und 30. September 1944 im Hygiene-Institut der ETH stattfand und eine Besichtigung der EAWAG-Anlage im Werdhölzli einschloß. Den Festvortrag

Die Entwicklung der chemischen Forschung in den letzten 25 Jahren

hielt Prof. Dr. P. Karrer, «Nobelpreisträger, Präsident der Stiftung für Stipendien auf dem Gebiet der Chemie, Direktor des chemischen Institutes der Universität Zürich.»

Am Abend folgte ein Festessen mit Damen im Hotel «Bellevue-Palace» und am Sonntag, wie angedeutet, während des ganzen Tages ein Kurs mit drei Referaten und Demonstrationen.

Am gleichen Anlaß wurde Dr. A. Ebert erstes Ehrenmitglied des SChV.

1946–1956

Am 10. März 1946 besammelten sich 54 Mitglieder zur ordentlichen Generalversammlung im Kongreßhaus Zürich, beschlossen eine neue Fassung der Statuten und wählten PD Dr. H. Mohler, Zürich, als Nachfolger Dr. Ch. Schweizers, der zum zweiten Ehrenmitglied des Verbandes ernannt wurde, zum Präsidenten.

Die initiative neue Verbandsleitung sieht eine vermehrte Vortrags- und Kurstätigkeit vor, die dann auch gleich mit einem zweitägigen Kurs über optische Methoden einsetzt.

Am 31. März 1949 ist der Mitgliederbestand auf 830 angewachsen, wobei Herrn Schürmann von der Firma Mosse, als ehrenamtlichem Propagandaberater, für die Mitgliederwerbung ein ganz besonderes Verdienst zukommt.

Der Mitgliederbeitrag beträgt jetzt 15 Franken; er ist dann bis heute auf 40 Franken angestiegen, immer einschließlich des Abonnementes für die *Chimia*.

Am 1. Oktober 1948 wird eine Geschäftsstelle in Zürich eröffnet, jetzt Falkenstraße 12, mit der Bezeichnung Sekretariat, das bis zum heutigen Tag von Rechtsanwalt E. A. Dünkelberg betreut wird.

1951 werden wieder neue Statuten geschaffen, und die Zielsetzung wird jetzt erstmals so gefaßt, wie sie noch heute in den Statuten steht: «Der Schweizerische Chemiker-Verband pflegt die wissenschaftlichen Belange der technischen und industriellen Chemie sowie die Vermittlung von Erfahrungen und Fortschritten auf dem Gebiete der wissenschaftlichen Chemie. Er wahrt und fördert die Standesinteressen der Schweizer Chemiker.» Bei der Revision 1962 wurde lediglich noch der Satz angefügt: «Er gibt die Fachzeitschrift *Chimia* heraus.» In diesen Statuten wurde auch die Chemiker-Kammer verankert (siehe S. 287).

Standesfragen beschäftigen die Verbandsleitung ganz besonders, und man kann sich des Eindruckes nicht erwehren, daß die geplante wissenschaftliche Tätigkeit etwas zu kurz kam. Immerhin spricht Professor H.E. Fierz-David, Zürich, an der Generalversammlung 1950 «Über alte und moderne Pigmente», und am Nachmittag der Generalversammlung 1951 finden Vorträge und Demonstrationen über Chromatographie statt, denen dann an allen Generalversammlungen Vorträge folgen. 1952 und 1953 war Präsident Mohler mehrmals längere Zeit im Auftrage der UNESCO in Bagdad tätig, so daß die Geschäfte durch den Vizepräsidenten, Dr. A. Ferrero, Genf, geführt wurden.

An der Generalversammlung vom 22. März 1953 standen die Mitglieder vor der Besonderheit, daß sich drei Kandidaten (Ferrero, Mohler, Ziegler) zur Wahl für das Präsidium stellten. Mit ⅔ der abgegebenen Stimmen wurde Dr. E. Ziegler, Kemptthal, gewählt.

Der Mitgliederbestand war jetzt auf über 1000 angewachsen. Trotz vieler Bemühungen, eine weitere wesentliche Zunahme zu erreichen, liegt er heute nur bei 1200. Die Abgänge von Mitgliedern, die aus dem Berufsleben ausscheiden oder die durch den Tod abberufen werden, nehmen zu, und es scheint, daß mit diesem Bestand ein gewisser Sättigungsgrad erreicht ist.

1956–1970

Die Generalversammlung 1956 wählte als Nachfolger Dr. E. Zieglers Dr. Max Lüthi, Burgdorf, zum Präsidenten. Es setzte jetzt eine regelmäßige Vortragstätigkeit ein, die zunächst auf die Tagungen an den Generalversammlungen, die jetzt immer anfangs Jahr stattfinden, beschränkt blieb und sich dann zu eigentlichen wissenschaftlichen Tagungen, mehrtägigen Symposien und Kongressen ausweitete. Gelegentlich waren die Tagungen mit der Besichtigung eines Betriebes oder eines Institutes verbunden. 1957 fand eine Exkursion nach Süddeutschland statt. Leider konnte eine wohlorganisierte Fahrt nach Norditalien (1963) wegen ungenügender Beteiligung nicht durchgeführt werden.

Es dürfte richtig sein, daß diese Vortragstagungen jeweils ein bestimmtes Thema behandeln und damit wohl immer einen veränderten Kreis von Interessenten ansprechen.

Da neben der Betreuung der *Chimia* diese Weiterbildungstätigkeit einer der Hauptpfeiler des SChV wurde, dürfte das Festhalten der behandelten Themen im Rahmen unseres kurzen Abrisses von Interesse sein.

1956 Biologische Oxydation.
Elektronik im Dienste des Chemikers.

1957 Methoden der mathematischen Statistik und ihre Anwendung auf chemische Probleme.
Cellulosefabrikation.
Magnetische Kernresonanz in der Chemie.

1958 Dokumentation in der Chemie.
Das schweizerische Reaktorzentrum.
1. Symposium über makromolekulare Stoffe (2 Tage).
Physikalische Chemie der makromolekularen Stoffe.
Chemie und Technologie der Kunststoffe.
Makromolekulare Naturstoffe.

1959 Stand und Tendenzen der Mikroanalyse.
Aktuelle Prüfprobleme der EMPA-C.
Im Rahmen der 1. ILMAC (2 Tage):
- Elektrische Methoden.
- Optische Methoden.
- Trennverfahren.
- Isotopenmethoden.

1960 Petrochemie.
1. Symposium (5 Tage): Farbenchemie.
Pyrochemie.

1961 Photographie.
Isotopen in der Materialprüfung.
2. Symposium über makromolekulare Stoffe (2 Tage).
Polyadditionsprodukte und ihre praktische Anwendung.

1962 Chemie und Technologie der Silicone.
Im Rahmen der 2. ILMAC (3 Tage).
Laboratoriums- und Meßtechnik:
- Trennverfahren.
- Teilchengrößenbestimmung.
- Methoden der Konstitutions- und Strukturaufklärung.
- Neuere analytische Verfahren.

1963 Aktuelle Probleme der Forensischen Chemie.
Symposium (2 Tage):
Hochdrucktechnik in der Chemie.

1964 Moderne Probleme der Stereochemie.
3. Symposium über makromolekulare Stoffe (2 Tage): Kunststoffadditive.

1965 Sicherheit in der chemischen Industrie.
Besichtigung der Neubauten der EMPA in Dübendorf.

1966 August Kekulé und seine Bedeutung für die Entwicklung der modernen organischen Chemie.
Im Rahmen der 3. ILMAC, 1. Schweizerisches Treffen für Chemie (2 Tage):
Apparative Probleme.
Fragen der Instrumentierung und physikalisch-chemische Methoden der chemischen Forschung und Praxis:
- Neuere analytische Methoden.
- Kombination von Methoden zur organischen Strukturaufklärung.

1967 Probleme der Ernährung.
3. Internationales Farbensymposium (4 Tage).

Synthese und Reaktionsmechanismen in der Farbstoffchemie.
4. Symposium über makromolekulare Stoffe (2 Tage).
Vernetzte Hochpolymere.

1968 Ziele und Möglichkeiten eines modernen Forschungszentrums am Beispiel der INRESCOR AG, Schwerzenbach ZH.
Im Rahmen der 4. ILMAC, 2. Schweizerisches Treffen für Chemie (2 Tage):
Moderne Methoden der Stofftrennung.

1969 Korrosion und Schutz gegen Korrosion.
Internationale Tagung über Trennmethoden (4 Tage): Säulenchromatographie.

1970 Probleme der Chemieausbildung an Hochschulen, höheren technischen Lehranstalten und Gymnasien.
Symposium über Biopolymere (3 Tage).

Die wissenschaftliche Betreuung lag in den Händen der wissenschaftlichen Kommission, die für besondere Themen auch aus besonderen Fachleuten zusammengesetzt war. Geleitet wurde sie von Prof. Dr. W. BUSER bis zu seinem Tode (1959). Ihm folgte bis 1965 Prof. Dr. W. JENNY, Basel, und seither steht ihr Prof. Dr. E. C. GROB, Bern, vor.

In der Folge entwickelte sich der Verband, was schon angebahnt war und aus der obenstehenden Zusammenstellung hervorgeht, immer mehr nach der Seite der wissenschaftlichen Betätigungen. Das entspricht dem Empfinden des Vorstandes und sicher auch der Mitglieder. Ohne Zweifel war das Bedürfnis nach sozialer Betätigung im Zeichen der Hochkonjunktur sehr stark zurückgegangen und nur noch bei einem verschwindend kleinen Kreis von Mitgliedern überhaupt vorhanden.

Durch die finanziellen Ergebnisse der ILMAC-Veranstaltungen war es dem Verband möglich, Leistungen zu vollbringen, die ohne diese Quelle unmöglich gewesen wären.

Wenn die Bilanzsumme in der Rechnungsablage 1946 noch bei 5000 Franken lag, so erreichte sie in der Abrechnung 1969 fast 400000 Franken.

Am 14. Mai 1960 wurde mit einer ersten Einlage von 15000 Franken der

Wilhelm-Buser-Fonds

zur Ehrung und zum Andenken des verstorbenen Redaktors der *Chimia* gegründet. Die Aufgabe des Fonds besteht in der Unterstützung wissenschaftlicher Betätigung. Er verfügt heute über etwa 120000 Franken und finanziert den 1969 geschaffenen Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, der zur Zeit 4000 Franken beträgt und an der Festsitzung der 50-Jahr-Feier erstmals verliehen wird. Der Zeitschriftenfonds konnte gespiesen werden und ermöglichte verschiedene besondere Ausgaben der *Chimia*.

Die Statutenrevision 1962 beläßt die Chemiker-Kammer noch, verweist aber für Einzelheiten auf ein besonderes Reglement, und schließlich wurde die Kammer bei der Statutenänderung 1966 durch eine bloße Kommission für Standesfragen ersetzt. Damit war der letzte Schein des Gewerkschaftlichen abgestreift, und der Schweizerische Chemiker-Verband wurde in das Schweizerische Komitee für Chemie aufgenommen, welches das Bindeglied zur Internationalen Union für reine und angewandte Chemie (IUPAC) bildet.

Schweizer Chemiker-Zeitung – Chimia

Im Frühling 1914 erschien anläßlich der Ehrung ALFRED WERNERS an der Universität Neuenburg an einer Festsitzung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft ein erstes Heft der *Schweizer Chemiker-Zeitung*. Der Krieg hat dann, wie später erklärt wurde, die zarte Blüte dieses Unternehmens, das leider nur zu drei Nummern gedeihen konnte, jäh geknickt.

Die Blüte blieb noch lange recht zart, obschon die besten Absichten sie zu erhalten suchten. Unter der Redaktion von Prof. Dr. ERNST RÜST, Zürich, setzte sich die Veröffentlichung im Mai 1917 ein weitgesetztes Ziel, dem wir noch heute, wenn auch nicht in allen Punkten, beistimmen können:

Die Schweizerische Chemiker-Zeitung

«Die *Schweizerische Chemiker-Zeitung* wird als eine echt schweizerische Schrift, aufs engste unsern Verhältnissen angepaßt, für die Vertreter von Wissenschaft und Technik, von Industrie, Handel und Gewerbe, sofern sie mit chemischer Arbeit in Beziehung stehen, bestimmt sein. – Die *Schweizerische Chemiker-Zeitung* entspringt einem tiefen Bedürfnis. Sie soll zeigen, was an chemischer Arbeit in der Schweiz geleistet und was an Neuwerten auf diesem Gebiet geschaffen wird. Es fehlte uns bis heute an einer Übersicht über die Leistungen unseres Landes. Was im Auslande geleistet wurde, wußten wir viel besser, als was unsere Heimat produzierte. Indem nun der Schweizer Chemiker mit den chemischen Errungenschaften und Betrieben seiner Heimat bekanntgemacht wird, soll er seiner angestammten Scholle – so viel wie möglich – erhalten bleiben. Die Schweiz, deren gesamte chemische Industrie je länger je mehr auf den internationalen Verkehr angewiesen war, konnte ihrem Bürger notgedrungen nur wenig Aussichten bieten. So kam es, daß jeder Tatendrang in sich spürende junge Mann nach absolviertem Studium seinen Blick aufs Ausland wandte, um dann – dank der vom Ausländer so sehr geschätzten und dem Schweizer in hohem Grade eigenen Anpassungsfähigkeit – seiner ursprünglichen Heimat meist für immer verlorenzugehen. – Unsere Zeitschrift soll nun der Brennpunkt werden, der seine überall zerstreuten und leider auch in keiner Fühlung zueinander stehenden Mitglieder durch gemeinsame Arbeitsinteressen zusammenhält. Und weil gerade der jetzige Krieg

die Produktion jedes Landes auf seine eigenen Füße gezwungen hat, so sehen wir auch nicht unsere letzte Aufgabe darin, die große Zahl brachliegender Kräfte in unserem Heimatland so viel als möglich zur Verwendung und Entfaltung bringen zu helfen. – Wir beabsichtigen, durch klare Originalberichte die Errungenschaft der modernen Wissenschaft und der technischen Arbeit dem Verständnis der Handelswelt rasch und leicht zugänglich zu machen.»

Daneben sollten aber auch die «Geisteswissenschaften» gepflegt werden. Man sprach von der «Technik der Menschenbehandlung», die, so heißt es, mindestens ein gleiches Anrecht auf eine wissenschaftliche Behandlung besitzen sollte wie die «Technik der Rohmaterialien und der chemischen Prozesse».

Die Zeitung, die verschiedene Untertitel führte und sich von 1919 bis 1922 auch offizielles Verbandsorgan der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie nannte, war redlich bemüht, der Zielsetzung gerecht zu werden. Wir finden bedeutende Arbeiten, wie z.B. über die Kautschuksynthese von HERMANN STAUDINGER.

A.V. BLOM konnte in einer Abhandlung «Zukünftige Aufgaben der Chemie» den Ausspruch tun: «Am Beginn einer neuen Zeitwende, mitten in der Umwertung aller Werte, bietet die Betrachtung grundlegender Probleme besonderen Reiz. Alles organische Leben ist an den *Kohlenstoff* gebunden. Unser Altmeister LAVOISIER hat zuerst den Gedanken ausgesprochen, daß der Wohlstand der Menschheit durch eine Vermehrung der Erzeugung von Kohlenstoffverbindungen gehoben würde. Für diese soziale Erkenntnis wurde er im Jahre 1794 guillotiniert. Hoffentlich ist es heutzutage weniger gefährlich, auf diesen Gedanken zurückzukommen und ihn in ein modernes Gewand zu kleiden.»

Von 1919 an war die Firma Rascher & Cie AG in Zürich Verleger. Sie blieb es auch für die Nachfolger, bis dann bei der Umwandlung der *Schweizerischen Chemiker-Zeitung* in die *Chimia* eine Zeitlang der Schweizerische Chemiker-Verband selbst den Verlag und Rascher den Kommissionsverlag übernahm. Schließlich ging der Verlag an die Firma H. R. Sauerländer & Co. in Aarau über. Der heute geltende Vertrag mit der Sauerländer AG, Aarau, der den Verband als Herausgeber und die Druckerei als Verleger bestimmt, stammt aus dem Jahre 1960. 1921 wechselte die Redaktion zu Dr. A. EBERT hinüber, der sich dann bis 1946, teilweise mit Mitarbeitern, eigentlich auf wenig aussichtsreichem Posten um die Publikation bemühte.

Mehrmals wurde die Liquidation erwogen, und im Bericht über die Vorstandssitzung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie vom 29. September 1922 steht der Satz: «Zufolge Mitteilung des Verlags der *Schweizerischen Chemiker-Zeitung* wird das Erscheinen dieser Zeitschrift mit Ende des Jahres mangels Rentabilität eingestellt. Der Vorstand erachtet den Ersatz durch ein anderes Publikationsorgan zur Zeit als entbehrlich.»

Der beharrliche Kampf ums Dasein verhinderte den gänzlichen Untergang, und von 1923 an erschien eine Zeitschrift, die sich

Technik und Industrie und Schweizerische Chemiker-Zeitung

nannte und ab 1924 (Nr. 7/8) auf dem braunen Umschlagblatt auch die Bezeichnung «Offizielles Organ des Schweizerischen Chemiker-Verbandes» trug. Lauter Begeisterung scheint darüber nicht geherrscht zu haben. Die Verbandsleitung beantragte in der außerordentlichen Generalversammlung vom 14. November 1926, sich «von der fremden Zeitung» frei zu machen, unterlag aber in der Abstimmung mit 27 : 38 Stimmen. So existierte die Schrift, die in zwölf Doppelheften erschien (Format 18,5 × 24,3 cm), weiter, änderte mit dem 27. Jahrgang im Jahre 1944 noch einmal die Bezeichnung und hieß jetzt *Schweizer Chemiker-Zeitung und Technik – Industrie*. Die Absicht, sie alle vierzehn Tage erscheinen zu lassen, blieb unerfüllt.

Der Inhalt vermochte im großen und ganzen zu befriedigen. Wenn die Mitglieder des Chemiker-Verbandes einschließlich Zeitschrift einen Jahresbeitrag von 12 Franken bezahlten, konnte sich die Redaktion wohl keine großen Sprünge erlauben. Jedenfalls müssen wir dankbar sein, daß wir heute die – allerdings oft nur sporadisch erscheinenden – Verbandsmitteilungen aus dieser Chemiker-Zeitung zur Verfügung haben. Sie stellen fast die einzige Dokumentation über die Tätigkeit unseres Verbandes dar. Sie stehen auf der Schweizerischen Landesbibliothek zur Verfügung.

Chimia

Es war nicht nur Tatendurst, sondern es drängte sich einigermaßen auf, daß der damalige Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, PD Dr. HERMANN MOHLER, Zürich, nach einer Lösung suchte und es verstand, unsere heutige Monatsschrift *Chimia* zu gründen. Bis 1953 besorgte er an der Spitze einer Redaktionskommission mit Geschick und Umsicht die Redaktion.

Die heute im 24. Jahrgang stehende Zeitschrift führte sich mit folgenden Worten ein: «Mit dem Wachsen unseres Verbandes wird das Verlangen nach einem eigenen Publikationsorgan dringend, besonders wenn die Mitgliederzahl innert weniger Jahre so stark ansteigt wie beim Schweizerischen Chemiker-Verband, dem heute rund 500 Chemiker angeschlossen sind. Nachdem sich auch der Wegfall verschiedener Fachzeitschriften [eine Erscheinung, die heute sehr ins Gegenteil umgeschlagen hat], die in den schweizerischen Laboratorien größte Verbreitung gefunden hatten, in immer stärkerem Maße geltend macht, beschloß der Verband in seiner außerordentlichen Generalversammlung vom 19. Oktober 1946 in Basel einstimmig, mit Beginn des Jahres 1947 unter dem Namen *Chimia* im Selbstverlag eine Zeitschrift herauszugeben. – In der *Chimia* wird das gesamte Gebiet der praktischen

Chemie behandelt. Sie setzt sich das Ziel, der Fortbildung des Chemikers (und verwandter Berufsarten) zu dienen, sie orientiert über Fortschritte der wissenschaftlichen und der praktischen Chemie, über Wirtschafts-, Patent-, Berufs- und Standesfragen und will den Chemiker auch durch Referate, Rezensionen, Sitzungs- und Verhandlungsberichte auf dem laufenden halten. Es werden auch Arbeiten von Ausländern veröffentlicht. Hingegen sollen durch die *Chimia* die Interessen der *Helvetica Chimica Acta* in keiner Weise betroffen werden.»

Dieses Ziel wurde in einigen Sparten vertieft und verfeinert, in andern eingeschränkt. Es darf wohl festgehalten werden, daß die Überprüfung der Ziele unserer Zeitschrift immer wieder ergibt, daß ihr besonderer Charakter in der chemischen Literatur eine Aufgabe zu erfüllen vermag. Es wird oft übersehen, daß wir die Zeitschrift nicht als Selbstzweck herausgeben, sondern um der chemischen Forschung und Industrie zu dienen. Es darf festgestellt werden, daß sich das Schwergewicht vom Verbandsmäßigen nach der wissenschaftlichen Seite verlagert hat, ohne daß wir auch heute noch im wesentlichen in die Belange der *Helvetica Chimica Acta* hineingreifen. Es gibt Institutionen, die einzig von der *Chimia* betreut werden, z.B. die Kurzen Mitteilungen, die ermöglichen, Teilergebnisse einer Forschung zur Diskussion zu stellen und zur Priorität anzumelden, bevor endgültige Schlüsse und Resultate vorliegen. Dazu gehören auch die Verzeichnisse der Dissertationen aus dem Gebiete der Chemie, die in der Schweiz angenommen worden sind.

In der *Chimia* erscheinen jeweils auch die Vorträge, die an unseren Symposien und Tagungen gehalten wurden, gelegentlich auch als Supplementa, wie z.B. dasjenige über das 3. Internationale Farbensymposium: Synthese und Reaktionsmechanismen in der Farbstoffchemie 1967 in Interlaken und der 5. Internationalen Tagung über Trennmethoden: Säulenchromatographie 1969 in Lausanne.

Nachdem der verdiente Gründer der *Chimia*, Professor Mohler, die Redaktion abtreten mußte, ging sie ab Oktober 1953 in die Hände PD Dr. H. Ammanns, Fribourg, über. Zu Beginn des Jahres 1956 sodann übernahm Prof. Dr. W. Buser, Bern, die Redaktion und schließlich nach seinem Tode im Jahre 1959 der heute amtierende Prof. Dr. H. Nitschmann. Ihm zur Seite steht Frau Therese Buser als Betreuerin des Redaktionssekretariates.

Leider war es bis heute nicht möglich, die Zeitschrift selbsttragend zu machen. Zur Stützung wurde der Zeitschriftenfonds geschaffen, der aus verschiedenen Quellen gespiesen wird. Wir hoffen, daß es jedoch früher oder später gelingen wird, ohne daß der Bezugspreis oder die Mitgliederbeiträge wesentlich erhöht werden müssen. Wir sind dankbar für die Unterstützung, die die chemische Industrie dem Zeitschriftenfonds zukommen ließ. Wir hoffen, daß wir ihr mit der Herausgabe auch einen Dienst erweisen.

Die soziale Betätigung des SChV

Die vorstehenden Ausführungen sollen hier noch mit einigen Hinweisen ergänzt werden. Es wurde ungefähr alles beraten und versucht, was im sozialen Bereiche lag. Es lagen Projekte vor für Kassen und Versicherungen verschiedener Art, wobei eine Sterbekasse (1951) konkrete Form annahm, sich aber nicht halten konnte.

1957 wurde die eigene Stellenvermittlung aufgehoben und der Anschluß an die Schweizerische Technische Stellenvermittlung vollzogen. Die Inanspruchnahme durch unsere Mitglieder war aber so bescheiden, daß unser Kostenbeitrag in keinem verantwortbaren Verhältnis zu den Leistungen stand. Es drängte sich deshalb der Beschluß auf (1967), von der STS zurückzutreten und die Stellenvermittlung, soweit das Bedürfnis im Zeichen der Hochkonjunktur noch besteht, wieder dem Sekretariat zu überbinden. Die Stellenvermittlung betätigte sich von jeher nur im Sinne der Arbeitsplatzbeschaffung und nicht in umgekehrter Richtung. Gerade hier soll nicht ausgeschlossen werden, daß sich der Verband gegebenenfalls wieder sorgfältig mit diesen Problemen befassen kann.

Die «große Tat» aber bestand in der Gründung der Schweizerischen Chemiker-Kammer, bestehend aus einer Standeskammer für Hochschul- und einer solchen für Technikumschemiker, im Jahre 1950 und eines Berufsregisters des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, das seine Tätigkeit am 1. Januar 1954 offiziell aufnahm. Dieses Register wurde von der Kammer betreut. Man glaubte an die Notwendigkeit eines solchen Registers, weil sich der Verband dem Register der Ingenieure, Architekten und Techniker (RIAT), das heute noch in etwas veränderter Form besteht, nicht angeschlossen hatte.

Im Tätigkeitsbericht 1953 lesen wir: «Wenn wir uns auch bewußt sind, daß das Schweizerische Chemiker-Register und seine Organisation sich in der Zukunft noch zu bewähren haben und daß erst seine Praxis zeigen muß, ob und welche Verbesserungen allenfalls notwendig sind, so dürfen wir doch feststellen, daß die Schaffung des Schweizerischen Chemiker-Registers die Verwirklichung eines standespolitischen Postulates von großer Bedeutung für die schweizerische Chemikerschaft darstellt und in relativ kurzer Zeit gelöst werden konnte.»

Gute Absichten können den leitenden Organen nicht abgesprochen werden. Ohne Zweifel wurde reichlich viel Aufwand getrieben, und die Bedürfnisfrage konnte doch recht bald nicht mehr mit Überzeugung bejaht werden.

Jedenfalls verursachte das Treiben vielerorts, so namentlich in der Industrie, Stirnrunzeln. Man glaubte eine neue Entwicklung in gewerkschaftlicher Richtung feststellen zu können.

1958 tönt es dann schon etwas anders: «Die Leitung der Chemiker-Kammer (die unter eigener Leitung einige Kompetenzen hatte) wurde im Laufe des Jahres vom Vorstand des SChV übernommen. Dem langjährigen

Vorsitzenden und eifrigen Promotor, Dr. A. FERRERO, sei auch an dieser Stelle seine Arbeit verdankt. – Im Mai haben wir eine Nummer des *Schweizer Chemikers* [einer kurzlebigen zusätzlichen Publikation zur *Chimia* für Standesfragen] herausgegeben und darin auch die Aufgaben der Kammer umschrieben. Eine Aufforderung an unsere Mitglieder, sich zu Standesfragen zu äußern und der Kammer Anregungen zukommen zu lassen, blieb ohne den geringsten Erfolg. Diese Tatsache und weitere Beobachtungen lassen wohl den Schluß zu, daß Standesfragen für den Chemiker in der Schweiz gegenwärtig wenig aktuell sind.»

Die weitere Tätigkeit der Kammer konzentrierte sich auf die Herausgabe eines Berufsbildes (siehe S. 289). Eine Zeitlang leistete der SChV Beiträge an die FICCIA (Fédération internationale des cadres de la chimie et industries annexes), bis die Einsicht deutlich wurde, daß er dort direkt nichts zu suchen und zu finden hat.

In den folgenden Jahresberichten und Protokollen fehlt selbst die Erwähnung der Chemiker-Kammer, nicht zu reden vom Register, bis dann durch neuerliche Statutenänderung an der Generalversammlung vom 5. Februar 1966 die Klarstellung der Politik erfolgte, die heute der SChV befolgt. Die Chemiker-Kammer wurde eliminiert und die Behandlung von Standesinteressen gegebenenfalls einer Kommission überwiesen, die übrigens bis heute nicht in Funktion getreten ist.

Es soll dieser Chronik erspart bleiben, die Geschichte der Chemiker-Kammer und des Berufsregisters in ihren Wandlungen ausführlicher zu schildern. Im Grund der Dinge erwiesen sich beide als Schläge ins Wasser. Nützliche Aufgaben in diesem Gebiet können vom Vorstand gelöst werden.

Die internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC)

Die Idee, in der Schweiz eine Fachmesse für Laboratoriumstechnik durchzuführen, kristallisierte sich anfangs 1958 aus einigen Vorgeplänkeln aus. Der SChV führte eine Umfrage bei schweizerischen Firmen durch, um über die Zweckmäßigkeit und das Bedürfnis eines solchen Unterfangens Klarheit zu erhalten. Das Resultat der Umfrage war positiv. Es wurden nun Kontakte, unterstützt durch alte Freundschaften, mit dem Direktor der Schweizer Mustermesse, Dr. H. HAUSWIRTH, aufgenommen. Der Fachmessesektor war zu dieser Zeit bei der Schweizer Mustermesse noch nicht so in Blüte wie heute. Unsere Absichten wurden wohlwollend, wenn auch mit aller Vorsicht geprüft. Zur Verbreiterung der Basis wurde das Gebiet der Automatik mit einbezogen. So kam die etwas umständliche Bezeichnung der Fachmesse, in die 1968 anläßlich der 4. ILMAC auch noch «Verfahrenstechnik» eingefügt wurde, zustande.

Es ist das große Verdienst der Direktion der Schweizer Mustermesse und ihrer Mitarbeiter, die vier bisherigen Veranstaltungen (1959, 1962, 1966, 1968) zu steigendem Erfolg geführt zu haben. Die letzte Messe belegte mit 545 Ausstellern eine Nettofläche von 9658 m² und wurde von über 20000 Interessenten besucht. Der SChV galt als Veranstalter und stellte den Präsidenten des Organisationskomitees, und die Schweizer Mustermesse besorgte Organisation und Durchführung. Durch loyalen Vertrag war der Verband jeweils am finanziellen Ergebnis beteiligt (siehe S. 284).

Die Fachmesse wünscht sich eine gesunde Weiterentwicklung. Sie will in übersehbarer Form dem Chemiker und Ingenieur aus Forschung und Industrie dienen und strebt keineswegs an, eine Monsterveranstaltung zu werden. Da die Grenze zwischen apparativer Einrichtung im Laboratorium und im Betrieb oft recht fließend ist, wurde 1968 auch die Verfahrenstechnik mit einbezogen, wobei auch hier nicht an eine Demonstration großer Industriegeräte und Maschinen gedacht wird.

Das Schweizerische Treffen für Chemie

Es bestand von vorneherein die Absicht, anläßlich der ILMAC-Messen Vortragsreihen durchzuführen. Diese wurden an den ersten beiden ILMAC von der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik und dem Schweizerischen Chemiker-Verband bestritten.

1965 lud sodann der SChV die schweizerischen Gesellschaften, die sich auf chemischem Gebiet oder seinen Randgebieten betätigen, ein, sich zu einem Schweizerischen Treffen für Chemie zusammenzuschließen und sich mit eigenen Vortragsreihen zu beteiligen. Es bildeten dann 10 Gesellschaften ein Patronatskomitee für das Treffen, und 5 nahmen mit Vortragsreihen daran teil. Beim 2. Schweizerischen Treffen für Chemie anläßlich der 4. ILMAC 1968 finden wir 12 Gesellschaften im Patronat und 8 aktive. In den Tagungsheften waren jeweils alle Vorträge als Autoreferate aufgeführt. Die Veranstaltung (sie soll anläßlich der 5. ILMAC 1971 wieder durchgeführt werden) war beidemal erfolgreich, wenn auch das Interesse der Teilnehmer für die einzelnen Vortragsreihen etwas unterschiedlich war.

Der SChV beabsichtigt mit der Organisation dieser Treffen keineswegs, einen festen Zusammenschluß zu schaffen, etwa in der Art einer Dachorganisation. Die teilnehmenden Gesellschaften, sofern sie aktiv mitmachen, übernehmen einzig die Verpflichtung, ihre Vortragsreihe zu organisieren. Ihre Honorarauslagen für Referenten, alle Drucksachen und Kosten für Lokale und Einrichtungen sowie alle Organisationsarbeiten gehen zu Lasten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

Nachwuchsförderung

Der Schweizerische Chemiker-Verband hat sich jederzeit auch mit der Förderung des Nachwuchses beschäftigt, sobald sich dieses Problem stellte. Studierenden gewährt er die Mitgliedschaft zu einem Beitrag, der weit

unter seinen Kosten für die *Chimia* steht (15 Franken). An Symposien und Tagungen, für die Gebühren verlangt werden müssen, können Studierende kostenlos teilnehmen.

1960 gab der SChV erstmals die Schrift *Der Hochschulchemiker, eine Wegleitung für das akademische Chemiestudium*, verfaßt von Dr. EDUARD REY und Dr. EDWIN ZIEGLER, heraus. 1965 erschien die «zweite, neubearbeitete Auflage», die sich vielleicht etwas zu stark an eine in Deutschland – mit gleichem Ziel – erschienene Schrift anlehnte. Beide wurden mit Unterstützung der Industrie vornehmlich an Gymnasiasten und durch die Berufsberater abgegeben. Ein direkter Erfolg ist schwer abzuschätzen. Die Werbung für den Chemikerberuf stößt heute auf beträchtliche Schwierigkeiten. Man glaubt einen Weg darin zu sehen, daß man mit Fortbildungskursen der Lehrer auf die Qualität des Chemieunterrichts an den Gymnasien einwirkt. Diese Aufgabe hat die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie seit Jahren übernommen. Sie ist gegenwärtig daran, zügige Richtlinien aufzustellen und Mittel und Wege zu finden, den anscheinend etwas angeschlagenen Ruf der Chemie (das scheint ihr Schicksal zu sein) zu verbessern. Damit soll auch die Lust, Chemiker zu werden, in der Jugend geweckt und gefördert werden.

Beziehungen zu andern Institutionen

Neben der Mitgliedschaft bei schweizerischen Institutionen, wie z.B. Technorama Winterthur, gehört der SChV zu den Gesellschaften, die 1955 ihre Unterschrift unter die Gründungsurkunde der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen in Frankfurt setzte. Im gleichen Jahr trat er auch der eben gegründeten Europäischen Föderation Korrosion bei. Beide Föderationen, deren Mitgliedschaft kostenfrei ist, haben in der Folge eine bedeutende Aktivität entwickelt. Namentlich die spezialisierten Arbeitsgruppen können unseren Mitgliedern sehr wertvoll sein. Viele fachliche und menschliche Kontakte wurden gefördert, und der SChV figuriert jeweils im Ehrenkomitee der ACHEMA-Ausstellungstagungen. Alle vier Fachtagungen der ILMAC waren zugleich Veranstaltungen der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen.

Unser Gesuch um Aufnahme in das Schweizerische Komitee für Chemie wurde anfangs der fünfziger Jahre abgelehnt. Nachdem wir eine endgültige Säuberung unseres Geistes und schließlich auch der Statuten von den letzten Spuren scheinbar gewerkschaftlichen Treibens durchgeführt hatten, wurden wir 1966, als eine der größten chemischen Gesellschaften der Schweiz, in diesem Komitee willkommen geheißen und aufgenommen.

Mit vielen ausländischen Gesellschaften verbinden uns freundschaftliche Bande.

Gesellschaftliches

Die Pflege der menschlichen Kontakte gehört auch zu den Aufgaben eines Zusammenschlusses wie demjenigen des SChV. Nach 1956 fand nach den Generalversammlungen regelmäßig ein Jahresessen statt. Jedes Symposium und jede ILMAC schloß ein festliches Bankett ein. Hier wie dort nahmen auch unsere Damen teil.

Nach der Generalversammlung 1959 in St. Gallen wagte man sogar eine ganztägige Fahrt mit Damen auf dem Bodensee, die dank bester Organisation einen ausgezeichneten Verlauf nahm. Leider ist ähnliches nicht wieder vorgekommen.

Der Schweizerische Chemiker-Verband heute

Aus dem Abriß der Entwicklung des SChV erkennt man unschwer, daß er vom Berufsverband in eine wissenschaftlich-technische Vereinigung hinüberwechselte. Diese ist, auch das läßt sich erkennen, etwas besonderer Art. Das Streben geht nicht nach höchster wissenschaftlicher Stufe, und damit kann der SChV weder der Doppelspurigkeit noch der Konkurrenz rein wissenschaftlicher Zusammenschlüsse bezichtigt werden. Diese Einstufung spricht übrigens auch aus der *Chimia*, verglichen mit den *Helvetica Chimica Acta*.

Der SChV zählt in seinen Reihen sowohl akademisch ausgebildete Chemiker (die Mehrzahl) als auch Absolventen der heute noch zwei höheren technischen Lehranstalten der Schweiz. Dieser Zusammenschluß hat sich durch alle Zeiten hindurch bewährt.

So steht der Schweizerische Chemiker-Verband heute als festgefügtes Gebilde da. Er erfüllt eine nützliche Aufgabe, und wir wünschen ihm, daß er das auch im zweiten Halbjahrhundert tun kann.

Die vorliegenden Ausführungen stellen einen Versuch zu einer Chronik über das Werden und Wesen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes dar. Da Vereinsgeschichten vielfach nur Platz auf dem ohnehin überlasteten Büchergestell beanspruchen, wurde diese kurze Form gewählt und die Zusammenstellung einem Laien in Geschichtsschreiben anvertraut. Das Quellenmaterial ist nicht sehr reichlich. Ich habe darauf verzichtet, es, nach der bekannten Fußnotenart, noch auf Schritt und Tritt zu zitieren. Einige Sorgen bereitete mir die Grenzziehung bei der Namensnennung. Man möge mir verzeihen, wenn Namen fehlen, die der Erwähnung wert und würdig gewesen wären. Sie sollen einer ausführlicheren Geschichtsschreibung vorbehalten sein.

Dr. Max Lüthi
derzeit Präsident des SChV

Acyloxonium-Ion-Umlagerungen an Polyol- und Monosaccharid-Systemen[1]

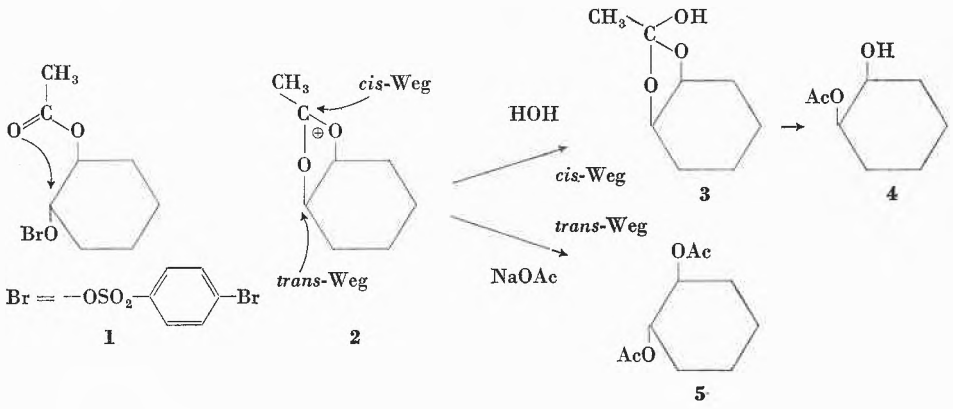
Von Hans Paulsen
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg

Summary

Acyloxonium ions of glycerol **7** or 1,2/3-cyclopentanetriol **10** show an acyloxonium rearrangement effected by fast valence isomerism. There can be observed a cyclo-rearrangement by total valence isomerism of 1,2,4/3,5-cyclopentanepentol acyloxonium ion **20**. A cyclo-rearrangement will be found at the pivaloxonium ion of pentaerythrol **26**, too. Monosaccharide esters show acyloxonium rearrangements which always give equilibria of the corresponding acyloxonium ions. The respective equilibrium is influenced by the stabilities of the individual ions. D-Idose and D-talose are easily obtainable by acyloxonium rearrangement. The influence of other substituents in the monosaccharide molecule on the acyloxonium-ion-equilibrium is discussed.

Acyloxonium-Umlagerung an Polyol-Systemen

Ein Acetoxonium-Ion **2** wurde von Winstein[2,3] bei der Solvolysereaktion von *trans*-2-Acetoxy-cyclohexylbromid oder *trans*-2-Acetoxy-cyclohexylbrosylat **1** als intermediäre Zwischenstufe formuliert. Als Beweis für diese Zwischenstufe wird der Befund angegeben, daß die Solvolyse mit Natriumacetat in Eisessig unter Retention das *trans*-1,2-Diacetyl-cyclohexandiol **5** liefert. Das Ion **2** ist ein ambidentes Kation[4], das auf zwei Wegen mit Anionen reagieren kann. In Eisessig erfolgt Angriff des Acetat-Anions unter Öffnung des Dioxolanylium-Ringes nach dem «*trans*»-Weg zu **5**. Bei Zugabe kleiner Mengen Wasser erfolgt ebenfalls Angriff des Hydroxyl-Anions, das aber in der Regel nach dem «*cis*»-Weg reagiert. Die dabei gebildete Zwischenstufe **3** zerfällt in das Monoacetat des *cis*-1,2-cyclohexandiols **4**. Die unter «Nachbargruppenbeteiligung» ablaufende Solvolyse von **1** zu **2** zeigt eine erhebliche Reaktionsbeschleunigung. Dies wird erkennbar, wenn man die um mehr als hundertmal niedrigere Solvolysegeschwindigkeit des *cis*-2-Acetoxy-cyclohexylbrosylats mit der von **1** vergleicht. Die Reaktionsbeschleunigung ist neben der Stereochemie der erhaltenen Reaktionsprodukte ein allgemeines Indiz für eine Nachbargruppenreaktion[2,3]. Der «*trans*»-Öffnungsweg des Dioxolanylium-Ringes kann auch intramolekular erfolgen, falls ein anderer genügend nukleophiler Substituent, z. B. eine Acetoxy-Gruppe, im Molekül vorhanden und für diese Reaktion sterisch richtig angeordnet ist. Als Reaktionsprodukte werden dann entsprechend umgelagerte Verbindungen erhalten. Derartige Acyloxonium-Umlagerungen und ihre Bedeutung in der Kohlenhydratchemie sollen im folgenden behandelt werden.



Meerwein[5,6,7] ist es erstmals gelungen, Acyloxonium-Verbindungen vom Typ **2** durch Salzbildung so zu stabili-

[1] Aus Vorträgen, gehalten auf der Euchem Conference on Chemistry of Carbohydrates in Birmingham 1969, an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich 1970, auf dem Symposium «Modern Carbohydrate Chemistry» in Toronto 1970.

[2] S. Winstein und R. E. Buckles, *J. Amer. Chem. Soc. 64* (1942) 2780, 2787.

[3] R. Boschan und S. Winstein, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 4921.

[4] S. Hünig, *Angew. Chem. 76* (1964) 400; *Angew. Chem. internat. Ed. 3* (1964) 548.

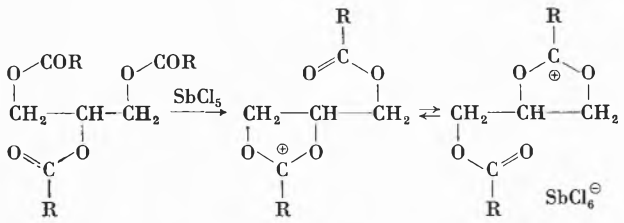
[5] H. Meerwein, V. Hedrich und K. Wunderlich, *Arch. Pharm. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 291* (1958) 541.

[6] H. Meerwein, K. Bodenbenner, P. Borner, F. Kunert und K. Wunderlich, *Liebigs Ann. Chem. 632* (1960) 38.

[7] H. Meerwein, V. Hedrich, H. Morschel und K. Wunderlich, *Liebigs Ann. Chem. 635* (1960) 1.

sieren, daß sie isolierbar sind. Man erhält sie als $SbCl_6^{\ominus}$- oder $BF_4^{\ominus}$-Salze durch Reaktion von zyklischen Diol-orthoestern mit $SbCl_5$ oder BF_3[6] oder durch Hydridabspaltung aus zyklischen Diol-aldehydacetalen mit $(C_6H_5)_3C^{\oplus}\,BF_4^{\ominus}$ [5,7]. Ferner sind sie durch Nachbargruppenreaktion darstellbar, besonders einfach durch Umsetzung von 1,2-Diol-estern mit $SbCl_5$, wobei ein Acetat-Anion abgelöst wird[8]. Auch α-Chlorhydrinester reagieren entsprechend unter Abspaltung eines Chlor-Anions[6].

Die Acyloxonium-Umlagerung läßt sich am einfachsten Polyol-Acyloxonium-Salz, dem des Glycerins am besten erläutern und demonstrieren. 1,2,3-Triol-ester wie Glycerintriacetat **6a** reagieren leicht in Methylenchlorid mit $SbCl_5$ zu einem kristallinen Acetoxonium-Salz **7a**. Es handelt sich um eine Nachbargruppenreaktion unter Abspaltung eines Acetat-Anions. Das Ion **7a** könnte in einer *trans*-Öffnungsreaktion des Ringes mit der benachbarten Acetylgruppe umlagern zum Ion **8a** («*trans*»-Weg). Da beide Ionen **7a** und **8a** strukturgleich sind, kann man dann von einer Valenzisomerie des freien Acetoxonium-Kations sprechen.



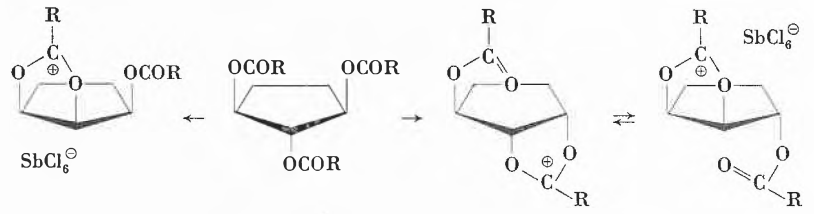
6a R = CH_3 **7a** R = CH_3 **8a** R = CH_3
6b R = $C(CH_3)_3$ **7b** R = $C(CH_3)_3$ **8b** R = $C(CH_3)_3$

Der Nachweis einer derartigen Umlagerung ist NMR-spektroskopisch möglich. Das NMR-Spektrum von **7a** zeigt bei Raumtemperatur ein Acetoxonium-Methyl-Signal (CH_3-Gruppe am Dioxolanylium-Ring), das infolge der Nähe der positiven Ladung zu niedriger Feldstärke verschoben ist, und ferner ein normales Acetyl-Methyl-Signal der anderen Acetylgruppe. Bei der Reaktion **7a** ⇋ **8a** werden jeweils eine Acetoxonium-Methyl-Gruppe in eine normale Acetylgruppe und umgekehrt umgewandelt. Verläuft diese Umlagerung schnell im Sinne der NMR-Zeitskala, so sollten beide Signale zu einem Mittelwertsignal zusammenfließen. Erhitzt man eine Lösung von **7a** in CD_3NO_2, bei der bei Raumtemperatur getrennte Methylsignale zu erkennen sind, auf 105°, so wird in der Tat eine Coaleszenz beider Methylsignale beobachtet, d.h. es findet eine schnelle Umlagerung **7a** ⇋ **8a** statt[8]. Damit ist die Valenzisomerie des Glycerin-Acyloxonium-Kations bewiesen.

Da Acyloxonium-Verbindungen von Polyolen wie **7a** relativ empfindlich sind, treten bei den NMR-Erhitzungsversuchen leicht störende Zersetzungsreaktionen ein. Man muß daher versuchen, die Coaleszenz der beiden fraglichen Signale bei möglichst niedriger Temperatur zu beobachten. Zur Senkung der Coaleszenz-Temperatur sollte die freie Aktivierungsenthalpie der Umlagerung möglichst klein sein und die Frequenzaufspaltung der coaleszierenden Signale verringert werden, da nach der Eyring-Gleichung ein Zusammenhang zwischen Coaleszenztemperatur und Frequenzaufspaltung dieser Signale besteht[9].

Diese Voraussetzungen sind besonders gut bei Pivaloxonium-Verbindungen z.B. bei **7b** erfüllt[8]. Durch Reaktion des Glycerintripivalates **6b** mit $SbCl_5$ ist **7b** leicht darstellbar. Die Pivaloylgruppe ist mindestens ebenso nachbargruppenaktiv wie die Acetyl-Gruppe. Das tert.-Butyl-Singulett der tert.-Butyl-Gruppe am Dioxolanylium-Ring von **7b** ist im NMR-Spektrum nicht so weit zu niedriger Feldstärke verschoben, da hier die Methyl-Protonen um ein C-Atom weiter von der positiven Ladung entfernt sind. Daher ist die Frequenzaufspaltung der coaleszierenden Signale erheblich kleiner. Für die Umlagerung **7b** ⇋ **8b** wird somit bereits bei 87° vollständige Coaleszenz beobachtet[8].

Wie beim Glycerin-Acetoxonium-Salz läßt sich in entsprechender Weise eine schnelle Acyloxonium-Umlagerung bei den Acyloxonium-Verbindungen des 1,2/3-Cyclopentantriols **10** und 1,2/3-Cyclohexantriols **13**[8] beobachten. Der Triol-ester **9** kann mit $SbCl_5$ unter Nachbargruppenreaktion auf zwei Wegen reagieren entweder zu **10** oder zu **8**. Das Triacetat **9a** reagiert ausschließlich zu **10a**, das, wie die NMR-Untersuchung zeigt, eine schnelle Äquilibrierung zwischen **10a** ⇋ **11a** aufweist[8]. Das Tripivalat **9b** liefert mit $SbCl_5$ dagegen ein Salzgemisch aus **8b** und **10b** im Verhältnis von etwa 1 : 1. Im NMR-Spektrum sind beide Substanzen nebeneinander beobachtbar. Das Spektrum von **8b** ist temperaturunabhängig, das von **10b** zeigt dagegen eine

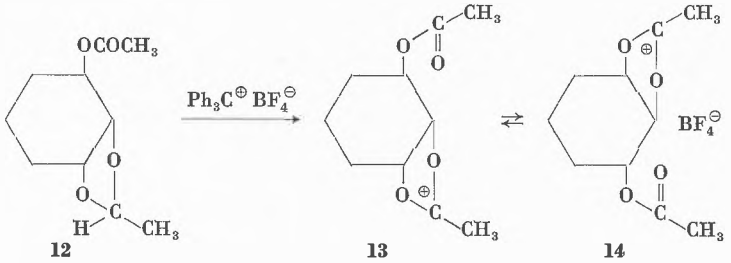


8a R = CH_3 **9a** R = CH_3 **10a** R = CH_3 **11a** R = CH_3
8b R = $C(CH_3)_3$ **9b** R = $C(CH_3)_3$ **10b** R = $C(CH_3)_3$ **11b** R = $C(CH_3)_3$

[8] H. PAULSEN und H. BEHRE, *Angew. Chem. 81* (1969) 905; *Angew. Chem. internat. Ed. 8* (1969) 886.

[9] M.T. ROGERS und J.C. WOODBREY, *J. Physic. Chem. 66* (1962) 540.

Coaleszenz der beiden fraglichen tert.-Butyl-Signale bei 75°, was die Valenzisomerisierung **10b** ⇋ **11b** anzeigt[8]. Die Gewinnung des Acetoxonium-Salzes der Cyclohexan-Verbindung **13** geschieht am günstigsten aus dem Acetal **12** durch Hydridabspaltung mit $(C_6H_5)_3C^{\oplus}$ $BF_4^{\ominus}$. Auch an **13** ist eine schnelle Umlagerung **13** ⇋ **14** beobachtbar[8].



12 **13** **14**

Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$ für die Umlagerung der Acyloxonium-Kationen läßt sich nach der Eyring-Gleichung aus der NMR-spektroskopisch ermittelten Coaleszenztemperatur T_c und der Frequenzaufspaltung der coaleszierenden Signale bei tiefer Temperatur $\Delta\nu$ berechnen. Die Ergebnisse für die verschiedenen Triole sind in der Tabelle zusammengefaßt[8,10]:

Tabelle 1

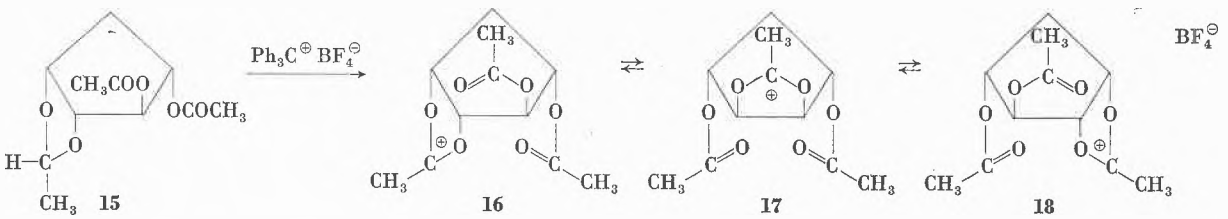
Acyloxonium Kationen	Signal	T_c [°K]	$\Delta\nu$ [HZ]	$\Delta G_c^{\ddagger}\left[\frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}}\right]$	Lösungsmittel
7a ⇋ **8a**	CH_3	378	53,5	18,7	CD_3NO_2
7b ⇋ **8b**	$C(CH_3)_3$	360	21,8	18,4	CD_3NO_2
10a ⇋ **11a**	CH_3	365	54,0	18,0	CD_3NO_2
10b ⇋ **11b**	$C(CH_3)_3$	348	22,3	17,8	CD_3NO_2
13 ⇋ **14**	CH_3	368	43,0	18,4	CD_3CN

Aus Tabelle 1 ist zu ersehen, daß der $\Delta G_c^{\ddagger}$-Wert für die Cyclopentan-Systeme am niedrigsten ist. Dies bedeutet, daß die Nachbargruppenreaktion in diesen Systemen am leichtesten abläuft. Vermutlich wird sie hier gegenüber den Cyclohexan-Systemen und den offenkettigen Systemen aus sterischen Gründen gefördert. Das Cyclopentan-System erschien somit besonders geeignet, die Untersuchungen auf höhere Polyole zu erweitern.

Durch Hydridabspaltung aus dem Cyclopentantetrol-Derivat **15** ist das Acetoxonium-Salz **16** erhältlich. Auch dieses Ion weist, wie das NMR-Spektrum von **16** in CD_3NO_2 bei erhöhter Temperatur zeigt, ebenfalls eine schnelle Äquilibrierung zwischen den drei Ionen **16** ⇋ **17** ⇋ **18** auf[10].

Eine ideale Verbindung ist das (1,2,4/3,5)-Cyclopentanpentol. Aus dem Acetal **19** dieses Pentols ist durch vorsichtige Hydridabspaltung das $BF_4^{\ominus}$-Salz **20** darstellbar[11]. Das Acetoxonium-Ion **20** kann, wie in dem abgebildeten Zyklus gezeigt wird, unter Nachbargruppenreaktion sukzessiv in ein nächstes Kation umlagern, welches immer mit **20** strukturgleich ist. Nach jedem Umlagerungsschritt ist die Stereochemie der Substituenten so gelagert, daß eine neue Nachbargruppenreaktion erfolgen kann. Nach zehn fortlaufenden Umlagerungsschritten ist der Zyklus geschlossen und der Anfangspunkt wieder erreicht. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt, daß diese Cyclo-Umlagerung tatsächlich stattfindet[11]. Das Spektrum von **20** weist bei Raumtemperatur Acetoxonium-Methyl- und Acetyl-Methyl-Signale im Verhältnis 1 : 3 auf. Beim Erhitzen tritt eine sehr starke Linienverbreiterung aller Methyl-Signale ein, was zeigt, daß alle Methylgruppen, wie der Zyklus es fordert, an den Umlagerungsreaktionen beteiligt sind. Infolge der begrenzten Stabilität der Substanz kann die genaue Coaleszenztemperatur nicht bestimmt werden. Durch Extrapolation läßt sie sich auf 85 bis 90° abschätzen, woraus sich ein $\Delta G_c^{\ddagger}$-Wert von etwa 18 kcal/Mol für die Cyclo-Umlagerung errechnet[11].

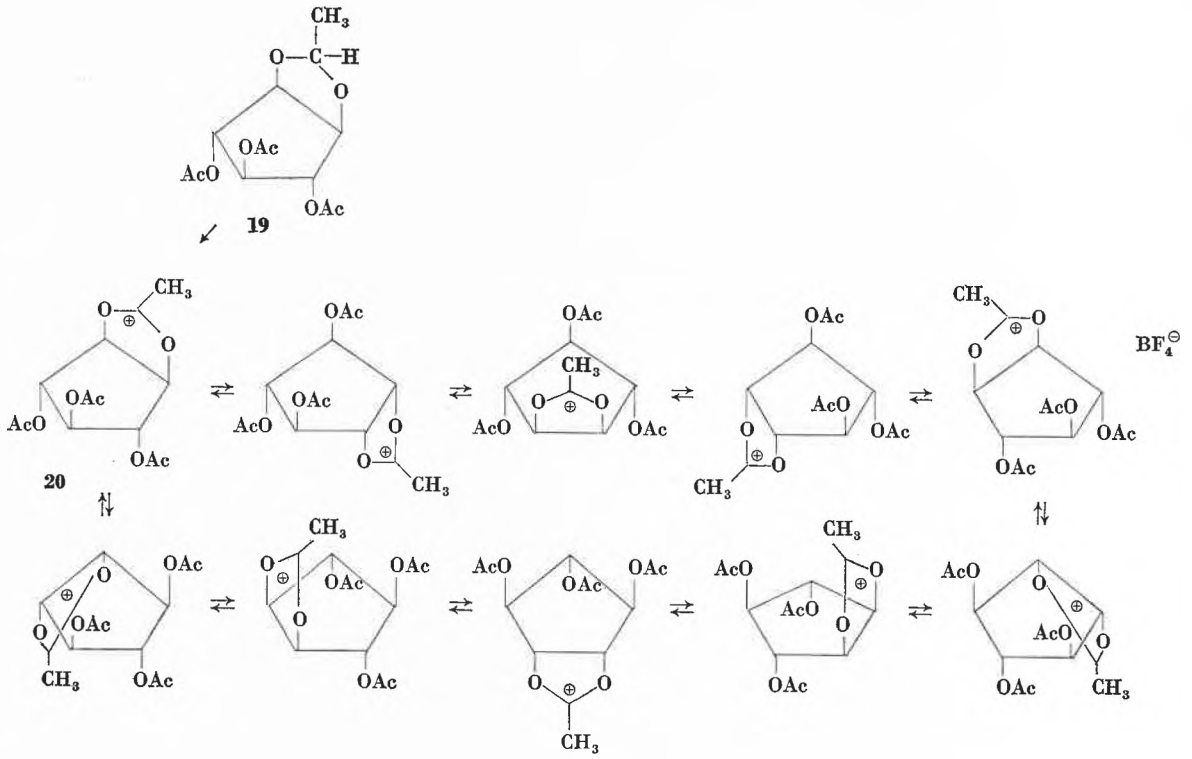
Neben den Verbindungen mit 1,3-Dioxolanylium-Ringen sind, wenn auch schwieriger, Verbindungen mit 1,3-Dioxanylium-Ringen darstellbar. Einen unmittelbaren Vergleich der Stabilität beider Acyloxonium-Typen erlaubt die Reaktion von 1,2,4-Tri-O-pivaloylbutantriol mit $SbCl_5$, bei der die Salze **21** oder **22** entstehen können. Man erhält praktisch nur das Salz **21**. Auch in einem eventuell vorhandenen Gleichgewicht



15 **16** **17** **18**

[10] H. Behre, Dissertation, Universität Hamburg 1970.

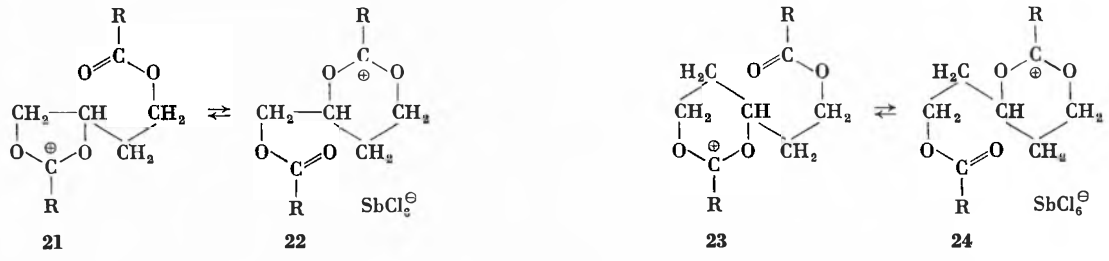
[11] H. Paulsen und H. Behre, *Angew. Chem. 81* (1969) 906, *Angew. Chem. internat. Ed. 8* (1969) 887.



19 **20**

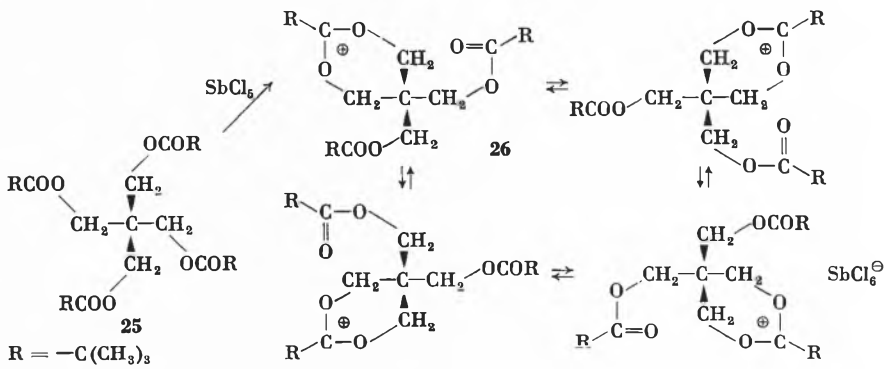
21 ⇋ **22** ist der Anteil an **22** nicht nachweisbar klein[12]. Die Fünfring-Acyloxonium-Form ist somit deutlich stabiler als die Sechsring-Acyloxonium-Form.

1,3,5-Tri-O-pivaloyl-pentantriol ergibt mit $SbCl_5$ das Pivaloxonium-Salz **23**. Das Kation **23** kann, wie beim Acetoxonium-Salz des Glycerins, umlagern zum strukturgleichen Kation **24**. Eine Coaleszenz der tert.-Butyl-Signale und damit schnelle Umwandlung **23** ⇋ **24** wird bei 110° gefunden. Der daraus errechnete $\Delta G_c^{\neq}$-Wert von 19,3 kcal/Mol ist um 0,9 bis 1,0 kcal/Mol höher als bei der entsprechenden Acyloxonium-Umlagerung des Glycerins.



21 **22** **23** **24**

$R = C(CH_3)_3$



25 **26**

$R = -C(CH_3)_3$

[12] H. Paulsen, H. Meyborg und H. Behre, *Angew. Chem. 81* (1969) 907, *Angew. Chem. internat. Ed. 8* (1969) 888.

Es ist ferner gelungen, eine weitere Cyclo-Umlagerung aufzufinden, bei der ein ständiger Wechsel von Dioxanylium-Ringen stattfindet. Pentaerythrit-tetrapivalat **25** reagiert mit $SbCl_5$ zum Monopivaloxonium-Salz **26**[12]. Der Dioxanylium-Ring in **26** kann durch eine benachbarte Acyl-Gruppe «*trans*» geöffnet werden unter Bildung eines neuen Ions, welches mit **26** strukturgleich ist. Wie in dem abgebildeten Zyklus gezeigt, kann sich die Umlagerung fortsetzen, und nach vier Umlagerungsschritten wird der Ausgangspunkt wieder erreicht. Das Salz **26** ist thermisch relativ stabil und läßt sich gut NMR-spektroskopisch untersuchen. Man findet bei Raumtemperatur die erwarteten zwei tert.-Butyl-Signale im Verhältnis 1 : 2. Beide coaleszieren bei 110°, woraus sich ein $\Delta G_c^{\ddagger}$-Wert von 19,3 kcal/Mol für diese Cyclo-Umlagerung errechnet[12].

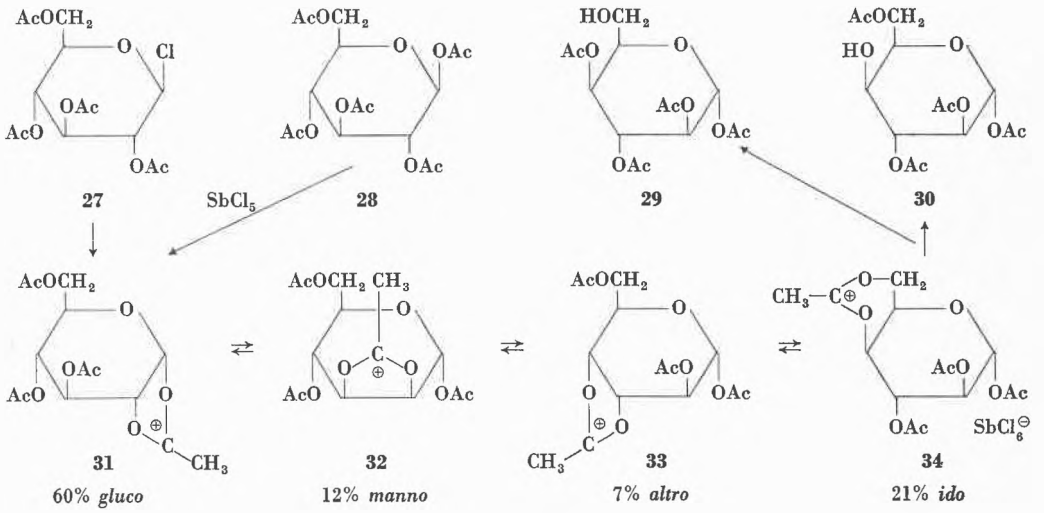
Acyloxonium-Umlagerungen an Monosaccharid-Systemen

Die bisher geschilderten Acyloxonium-Umlagerungen an Acyloxonium-Ionen von Polyolen sind in entsprechender Weise auch an Acyloxonium-Verbindungen von Monosacchariden möglich. Allerdings sind die Monosaccharid-Acyloxonium-Salze erheblich labiler und oft leicht zersetzlich, was bei dem polyfunktionellen Charakter dieser Verbindungen nicht verwunderlich ist. Ferner besitzen die bei Monosacchariden im Gleichgewicht auftretenden Acyloxonium-Ionen in der Regel keine identische Struktur. In den Gleichgewichten werden daher unterschiedliche Anteile der Acyloxonium-Ionen vorliegen, wobei das Ausmaß des Anteils durch die Stabilität der einzelnen Acyloxonium-Ionen bestimmt wird. Am interessantesten und am besten untersucht sind die Verhältnisse bei der D-Glucose[13, 14].

Tetraacetyl-β-D-glucopyranosylchlorid **27** oder Pentaacetyl-β-D-glucopyranose **28** reagieren in Methylenchlorid leicht mit $SbCl_5$ zu einem kristallinen Acetoxonium-Salz, welches überraschenderweise ein reines Idose-Acetoxonium-Salz **34** darstellt[13]. Die Struktur folgt aus den Hydrolyseprodukten. Bei der Reaktion von **34** mit Wasser wird unter «*cis*»-Öffnung des Dioxanylium-Ringes ein Gemisch der beiden Idosetetraacetate **29** und **30** gebildet, das bei der Nachacetylierung reine Pentaacetyl-α-D-idopyranose liefert. Wird dagegen **27** oder **28** in Tetrachlorkohlenstoff bei tiefen Temperaturen (−10°) mit $SbCl_5$ umgesetzt, so erhält man unter momentaner Ausfällung ein Salz, das fast vollständig aus dem Glucose-Acetoxonium-Salz **31** besteht. Nach der Hydrolyse und Nachacetylierung wird aus diesem Salz nur Pentaacetyl-α,β-D-glucopyranose erhalten.

Löst man das reine Idose-Acetoxonium-Salz **34** oder das reine Glucose-Acetoxonium-Salz **31** in Nitromethan (−20°) und bestimmt in laufenden Zeitintervallen die Anteile der isomeren Zucker, so stellt man fest, daß in beiden Fällen eine Äquilibrierung zwischen den vier Ionen **31** ⇋ **32** ⇋ **33** ⇋ **34** erfolgt. Es besteht somit ein sich je nach Temperatur schnell einstellendes Gleichgewicht zwischen diesen vier Ionen. Der Anteil der einzelnen Ionen im Gleichgewicht beträgt in CD_3NO_2 bei −20°: 60% *gluco*-Ion **31**, 12% *manno*-Ion **32**, 7% *altro*-Ion **33** und 21% *ido*-Ion **34**[14]. Das *gluco*-Ion **31** ist somit das bei weitem stabilste Ion der vier Ionen. Das *ido*-Ion **34** ist mit einem Gehalt von 21% erheblich weniger stabil. Die geringste Stabilität weisen das *manno*-Ion **32** und *altro*-Ion **33** auf.

Die Stabilität der einzelnen Ionen dürfte bevorzugt durch sterische Einflüsse bestimmt werden. Ferner sollte, wenn auch in geringerem Maße, die Wirkung des Ringsauerstoffs die Form **31** begünstigen. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß der Dioxanylium-Ring z.B. in **34** ungünstiger als ein Dioxolanylium-Ring ist. Bei allen vier Ionen ist durch die Ankondensation des Acetoxonium-Ringes eine mehr oder weniger große Verzerrung der Sesselform des Pyranose-Ringes zu erwarten. Da-



[13] H. Paulsen, W.-P. Trautwein, F. Garrido Espinosa und K. Heyns, *Chem. Ber. 100* (1967) 2822.

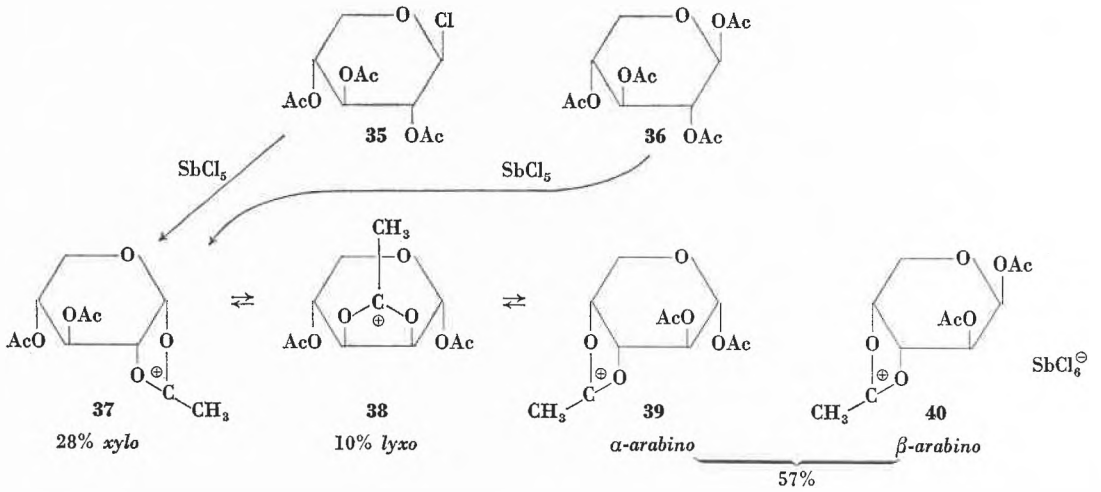
[14] H. Paulsen und C.-P. Herold, *Chem. Ber.*, im Druck.

durch wird die Abschätzung der Stabilitäten der einzelnen Ionen aus stereochemischen Daten erheblich erschwert, zumal bisher noch keine genaueren Konformationsanalysen von den Acetoxonium-Ionen mit ähnlicher Struktur durchgeführt werden konnten.

Die Bildung des reinen Idose-Acetoxonium-Salzes **34** und des reinen Glucose-Acetoxonium-Salzes **31** läßt sich nach diesen Ergebnissen wie folgt erklären[14]: In Methylenchlorid wird aus **27** oder **28** primär das *gluco*-Ion **31** gebildet, und es stellt sich bei Raumtemperatur schnell das Gleichgewicht **31** ⇋ **32** ⇋ **33** ⇋ **34** ein. In diesem Lösungsmittel ist von den vier verschiedenen Salzen das Idose-Acetoxonium-Salz **34** bei weitem am schwersten löslich und weist ferner eine ausgezeichnete Kristallisationsfreudigkeit auf. So kristallisiert das Idose-Acetoxonium-Salz **34** laufend aus, währenddessen über das Gleichgewicht **31** ⇋ **32** ⇋ **33** ⇋ **34** stets schnell neues Idose-Acetoxonium-Ion **34** nachgebildet wird. Es gelingt auf diese Weise, 73% der Substanz als Idose-Acetoxonium-Salz **34** abzuscheiden, also in einer viel höheren Ausbeute, als es der Gleichgewichtskonzentration von **34** entspricht[14]. Dieses Verfahren stellt eine ausgezeichnete Methode dar, um die sonst schwierig zugängliche D-Idose leicht aus D-Glucose zu gewinnen. Das reine Glucose-Acetoxonium-Salz **31** kann aus Tetrachlorkohlenstoff bei −10° erhalten werden. Unter diesen Bedingungen wird das primär gebildete *gluco*-Ion **31** sofort infolge seiner Unlöslichkeit als $SbCl_6^{\ominus}$-Salz ausgefällt, bevor eine Umlagerung gemäß dem Gleichgewicht **31** ⇋ **32** ⇋ **33** ⇋ **34** erfolgen kann. Bei −10° ist die Umlagerungsgeschwindigkeit noch langsam im Vergleich zur Ausfällungsgeschwindigkeit[14].

Triacetyl-β-D-xylopyranosylchlorid **35** oder Tetraacetyl-β-D-xylopyranose **36** ergeben in Tetrachlorkohlenstoff mit $SbCl_5$ sofort ein Acetoxonium-Salz. Dieses Salz besteht jedoch stets aus einem Gemisch der *xylo*-, *lyxo*- und *arabino*-Verbindung **37**, **38**, **39**. Keines der drei Salze kristallisiert bevorzugt aus[15]. Mit $SbCl_5$ bildet sich primär das *xylo*-Ion **37**, das durch Acyloxonium-Umlagerungen in **38** und **39** übergeht.

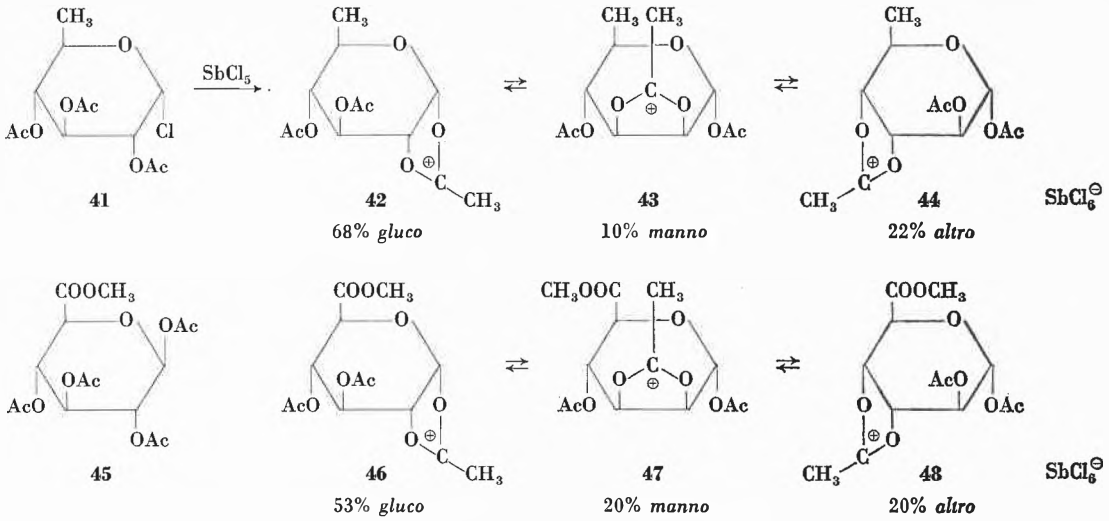
Das aus **35** in Tetrachlorkohlenstoff bei 25° dargestellte Salz entspricht in seiner Zusammensetzung etwa der Gleichgewichtsverteilung der Ionen **37** ⇋ **38** ⇋ **39**. Dies zeigen Äquilibrierungsversuche der Salze in CH_3NO_2. Bei 25° beträgt in CH_3NO_2 die Gleichgewichtszusammensetzung 28% *xylo*-Ion **37**, 10% *lyxo*-Ion **38** und 57% α + β-*arabino*-Ion **39** + **40**[16]. Hier ist also im Gegensatz zur Glucose das 1,2-Acetoxonium-Ion (*xylo*-Ion) **37** nicht das stabilste Ion, sondern das *arabino*-Ion **39**. Bei den Äquilibrierungsversuchen in Nitromethan wird ein Teil des über das Gleichgewicht gebildeten α-*arabino*-Ions **39** zum β-*arabino*-Ion **40** anomeriert. Derartige Anomerisierungsreaktionen können, wie am Beispiel der Pentaacetyl-α-D-arabinopyranose gezeigt wurde, allgemein durch Katalyse von Acetoxonium-Salzen erfolgen[16].



Am C-Atom 6 blockierte Glucose-Derivate können wie Xylose nur zwei Acyloxonium-Umlagerungsschritte vollführen und wurden daher mit Xylose verglichen[16]. Tetraacetyl-6-desoxy-α-D-glucopyranosylchlorid **41** liefert in Tetrachlorkohlenstoff mit $SbCl_5$ bei 40° ein Salz, das 68% *gluco*-(**42**)-, 10% *manno*-(**43**)- und 22% *altro*-(**44**)-Verbindung enthält. Diese Zusammensetzung dürfte der Gleichgewichtsverteilung zwischen den Ionen **42** ⇋ **43** ⇋ **44** entsprechen. Das Glucuronsäuremethylester-Derivat **45** ergibt bei der Reaktion mit $SbCl_5$ in Tetrachlorkohlenstoff bei 50° ein Acetoxonium-Salz, das aus 53% *gluco*-(**46**)-, 20% *manno*-(**47**)- und 20% *altro*-(**48**)-Verbindung besteht. Bei diesen Reaktionsbedingungen dürfte auch hier die Zusammensetzung der Gleichgewichtsverteilung zwischen den Ionen **42** ⇋ **43** ⇋ **44** entsprechen. Beide Versuche zeigen, daß, wie bei dem Glucose-Idose-Gleichgewicht, bei den am C-Atom 6 blockierten Verbindungen das *gluco*-Ion **42** bzw. **46** das weitaus stabilste Ion darstellt. Die am C-Atom 6

[15] H. Paulsen, F. Garrido Espinosa, W.-P. Trautwein und K. Heyns, *Chem. Ber.101* (1968) 179.

[16] H. Paulsen, C.-P. Herold und F. Garrido Espinosa, *Chem. Ber.*, im Druck.

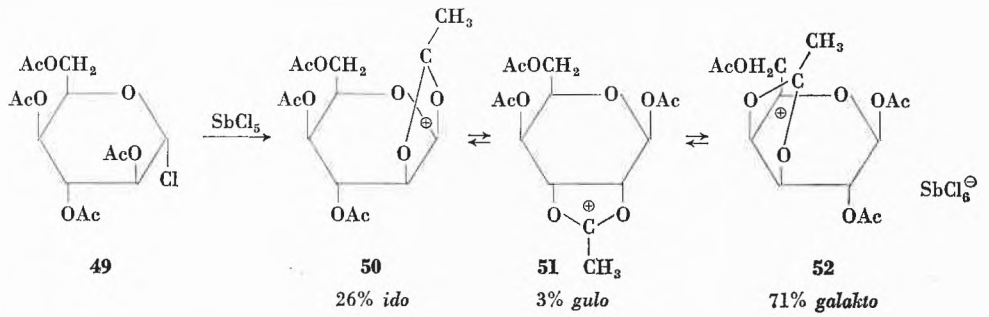


blockierten Verbindungen verhalten sich somit wie Glucose und nicht wie Xylose. Hieraus geht hervor, daß der sterische Einfluß des großen Substituenten am C-Atom 5 auf die Stabilität des *gluco*-Acetoxonium-Ions von entscheidender Bedeutung ist.

Zwei Umlagerungsschritte sind ebenfalls möglich bei der Acetoxonium-Umlagerung von Idose. Tetraacetyl-α-D-idopyranosylchlorid **49** reagiert mit $SbCl_5$ in Tetrachlorkohlenstoff bei 50° zu einem Acetoxonium-Salz, das 26% *ido*-(**50**)-, 3% *gulo*-(**51**)- und 71% *galakto*-(**52**)-Verbindung enthält[17]. In diesem Gleichgewicht ist somit überraschenderweise das *galakto*-Ion **52** das stabilste der drei Ionen.

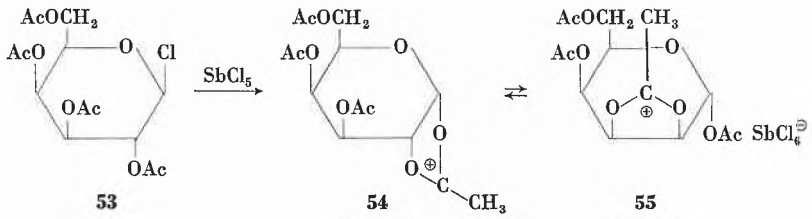
Nur ein Umlagerungsschritt kann auf Grund der gegebenen Stereochemie bei der Acetoxonium-Umlagerung von Galaktose und Altrose eintreten. Tetraacetyl-β-D-galaktopyranosylchlorid **53** liefert mit $SbCl_5$ in Tetrachlorkohlenstoff bei 50° ein Salz mit einem Gehalt von 35% *galakto*-(**54**)- und 65% *talo*-(**55**)-Verbindung[16, 18]. Das *talo*-Ion **55** ist somit stabiler. Aus dem Salzgemisch kann nach Hydrolyse und Peracetylierung reine Pentaacetyl-α-D-talopyranose leicht abgetrennt werden. Die Methode stellt ein einfaches wertvolles Verfahren dar, um die sonst schwierig zugängliche D-Talose aus D-Galaktose zu gewinnen[18]. Das Tetraacetyl-α-D-altropyranosylchlorid **56** ergibt mit $SbCl_5$ in Tetrachlorkohlenstoff bei 50° ein Salzgemisch mit 54% *altro*-(**57**)- und 39% *allo*-(**58**)-Verbindung. Hier ist also umgekehrt das 1,2-Acetoxonium-Ion, das *altro*-Ion **57**, stabiler als das *allo*-Ion **58**[16].

Die bisherige Diskussion der Ergebnisse hat gezeigt, daß Acyloxonium-Umlagerungen an Monosacchariden ebenfalls leicht ablaufen, wenn die Stereochemie des Moleküls es zuläßt. Diese Umlagerungen führen in der Regel zu einem sich schnell einstellenden Gleichgewichtsgemisch der beteiligten Ionen. Die Stabilität der einzelnen zyklischen Ionen variiert erheblich, sie ist jedoch nicht so unterschiedlich, daß das Gleichgewicht völlig auf seiten eines Ions liegt. In den meisten Fällen sind alle beteiligten Ionen in deutlich bestimmbaren Mengen vorhanden, so daß man beim Ausfällen der Salze ein Gemisch der isomeren Zucker erhält. Hierdurch wird die Methode in ihrer Anwendbarkeit für präparative Zwecke eingeengt. Eine Isolierung von reinen umgelagerten Monosacchariden ist dann möglich, wenn das Acyloxonium-Salz eines Isomeren aus dem Gleichgewicht auskristallisiert, wie z. B. bei der Darstellung von D-Idose aus D-Glucose, oder wenn nach der Hydrolyse das Isomerengemisch leicht zu trennen ist, wie bei der Gewinnung von D-Talose aus D-Galaktose. Die bei tiefen Temperaturen rein darstellbaren 1,2-Acyloxonium-Salze sind für präparative Zwecke weniger interessant, da bei



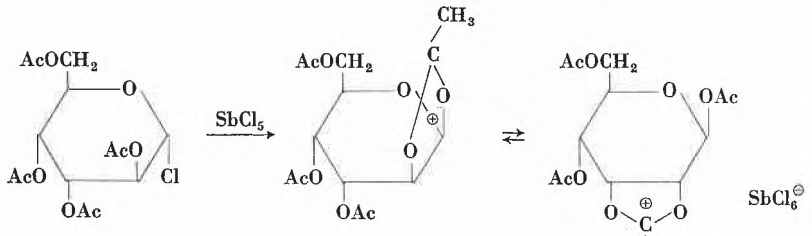
[17] F. Garrido Espinosa, W.-P. Trautwein und H. Paulsen, *Chem. Ber. 101* (1968) 191.

[18] H. Paulsen, F. Garrido Espinosa und W.-P. Trautwein, *Chem. Ber. 101* (1968) 186.



53 54 55

35% *galakto* 65% *talo*



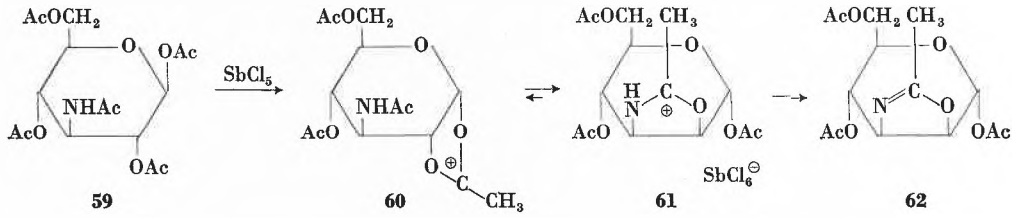
56 57 58

54% *altro* 39% *allo*

ihnen bei einer «*trans*»-Öffnungsreaktion das Nukleophil stets am C-Atom 1 angreift und damit ein Zucker gleicher Konfiguration zurückerhalten wird[16].

gruppe. Die Tetra-O-acetyl-3-acetamino-3-desoxy-β-D-glucopyranose **59** reagiert mit $SbCl_5$ zunächst zum Acetoxonium-Ion **60**, das jetzt in ein Oxazolinium-Ion **61** der *manno*-Konfiguration umlagert[19]. Das Gleichgewicht liegt hier völlig auf der Seite des erheblich stabileren Ions **61**. Man erhält daher nach Hydrolyse des Salzes als Reaktionsprodukt nur das Oxazolin-Derivat **62** der 3-Amino-3-desoxy-D-mannose[19].

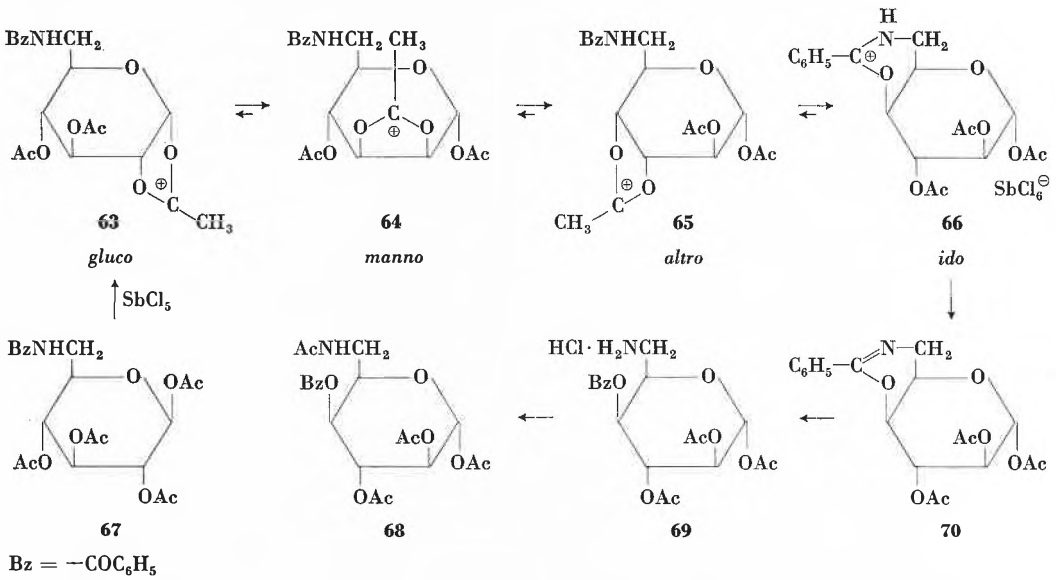
Die 6-Amino-6-desoxy-D-glucose-Verbindung **67** kann ebenfalls mit $SbCl_5$ in ein Acetoxonium-Salz übergeführt werden. Es liegt hier ein Gleichgewicht der Kationen **63** ⇋ **64** ⇋ **65** ⇋ **66** vor, in dem das Dihydrooxazinium-Ion **66** sehr stark überwiegt und als $SbCl_6^{\ominus}$-Salz auskristallisiert[19]. Aus dem Salz **66** ist durch Hydrolyse das Dihydrooxazin-Derivat **70** der 6-Amino-6-desoxy-D-idose gewinnbar, das durch weitere saure Hydrolyse in **69** und Acetylierung in **68** übergeführt werden kann[19]. Diese



59 60 61 62

Es wurde daher versucht, das Gleichgewicht der verschiedenen Acyloxonium-Ionen durch Einführung anderer Substituenten in das Zuckermolekül so zu beeinflussen, daß eines der beteiligten Ionen so stabilisiert wird, daß es weit bevorzugt in größter Menge vorliegt. Dieses läßt sich erreichen durch Einführung einer Amino-

beiden Beispiele zeigen, wie das System der Acyloxonium-Umlagerungen variiert und für präparative Zwecke genutzt werden kann. Es ist leicht einzusehen, daß durch weitere Variation der Substituenten und Acylreste des Zuckers sich zahlreiche andere Möglichkeiten und Aspekte eröffnen.



63 64 65 66

gluco *manno* *altro* *ido*

67 68 69 70

Bz = $-COC_6H_5$

[19] H. PAULSEN und C.-P. HEROLD, unveröffentlicht.

*Abbaureaktionen mit Elektronen**

Von Gerhard und Margot Spiteller
Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen (BRD)

Abstract

Organic molecules are degradated in the mass spectrometer by electron impact. The degradation reactions proceed stepwise. If the energy content of a molecular ion is sufficient, fragments of low mass are finally obtained. They are usually only of very limited structure specifity. Primary degradation products however often allow the deduction of essential features of the structure. It should therefore be the aim to stop mass spectrometric fragmentation reactions after the first degradation steps. This is possible by recording the spectra of only weakly excited molecules:

The energy need for fragmentation reactions is very different according to the type of component. It is especially low for aliphatic compounds. Their spectra obtained under normal excitation conditions are therefore not characteristic. This can be altered by "individual" treatment of the molecules: If molecules, easily susceptible to degradation, are ionised with electrons of low energy and if at the same time too high thermal excitation of the molecules is avoided, from such compounds too "key fragments" are obtained.

Im allgemeinen wird die Massenspektrometrie den spektroskopischen Methoden zugerechnet, obwohl zwischen ihr und anderen, von Organikern verwendeten spektroskopischen Verfahren, wie der IR-, der UV- und der KMR-Spektroskopie, nur eine Namensverwandtschaft besteht:

Bei der IR-, der UV- und der Kernresonanzspektroskopie werden die Moleküle der Probe meist in Lösung durch elektromagnetische Wellen angeregt. Je nach Art der vorhandenen Atomgruppen und Bindungen wird nur Strahlung bestimmter Energie absorbiert. Durch Messung der Absorptionsenergie erhält man daher Hinweise über vorhandene Gruppen. Nach der Messung kann die Probe unverändert zurückgewonnen werden. Bei diesem Verfahren handelt es sich also um die Erfassung rein physikalischer Vorgänge.

Im Massenspektrometer lassen sich Moleküle nur im Gaszustand untersuchen. Der erforderliche Mindestdampfdruck von 10^{-6} Torr ist allerdings so niedrig, daß er nahezu von allen organischen Verbindungen, mit Ausnahme von Salzen und Polymeren, unzersetzt erreicht wird.

	Messung in	Probenrückgewinnung	Messung	
IR	Lösung	ja	Absorptionsenergie	physikalische Eigenschaften
UV	Lösung	ja	Absorptionsenergie	
KMR	Lösung	ja	Absorptionsenergie	
MS	Gasphase	nein	Masse und Menge der Fragmente	chemische Reaktionsprodukte

Die gasförmigen Moleküle der Probe werden durch Beschuß mit Elektronen angeregt, so daß Ionisation erfolgt. Beim Anregungsprozeß wird zusätzlich Energie vom Elektron auf das Molekül übertragen, daher können die Molekülionen in Bruchstücke zerfallen.

Im Massenspektrometer laufen also regelrechte, durch Elektronen induzierte chemische Abbaureaktionen ab. Physikalische Methoden verwendet man nur, um die entstandenen Spaltprodukte je nach ihrer Masse und Ladung zu trennen. Ein Massenspektrum zeigt daher nicht Absorptionsenergien, sondern die Massen und die Mengen der Abbauprodukte an.

Der Verlauf chemischer Reaktionen läßt sich durch Änderung des Lösungsmittels oder der Reaktionstemperatur erheblich beeinflussen. In gleicher Weise können wir die Bildung von Spaltprodukten im Massenspektrometer – wenigstens im gewissen Ausmaß – lenken. Es soll hier gezeigt werden, wie man durch Änderung der Reaktionsbedingungen Abbaureaktionen im Massenspektrometer gezielter ausführen kann und damit besser auswertbare Massenspektren erhält.

Unter den üblichen Anregungsbedingungen aufgenommene Spektren aliphatischer Verbindungen, vor allem solche schon älteren Datums, sind oft nicht sehr charakteristisch (Abb. 1). Sie zeigen häufig nur gesät-

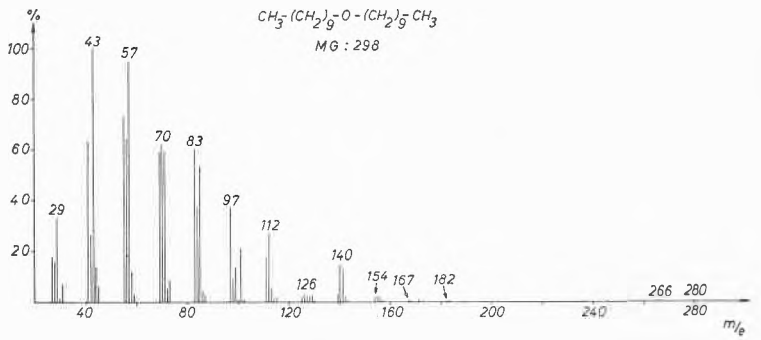


Abb. 1. Massenspektrum des Di-*n*-decyläthers nach [1]

* Erstmals vorgetragen am 22. April 1969 auf der EMBO-Tagung in Stockholm.

[1] F. W. McLafferty, *Anal. Chem. 29* (1957) 1782.

tigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffbruchstücke niederer Masse, die aus so vielerlei Verbindungen entstehen können, daß sie für eine Auswertung praktisch wertlos sind. Wenn dazu noch – wie im vorliegenden Fall (Abb. 1) – Molekülionen fehlen, so ist wohl niemand imstande, die Struktur der untersuchten Verbindung herzuleiten.

Im Gegensatz dazu sehen die Spektren aromatischer Verbindungen (Abb. 2) ganz anders aus: Aus dem Auftreten charakteristischer Bruchstücke in dem in Abb. 2 reproduzierten Spektrum läßt sich z. B. erkennen, daß primär ein $\cdot OCH_3$-Radikal, danach CO und dann Acetylen eliminiert wird.

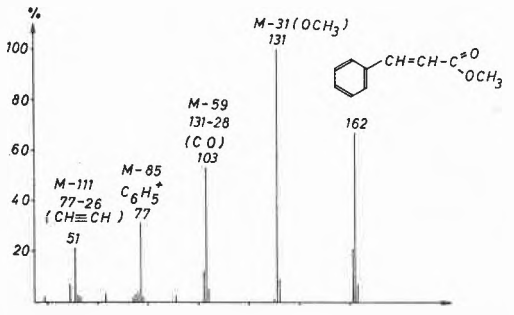


Abb. 2. Massenspektrum des Zimtsäuremethylesters

Die verschiedene Fähigkeit aliphatischer und aromatischer Verbindungen zur Bildung charakteristischer Spaltprodukte, sogenannter Schlüsselbruchstücke, ist eine Funktion ihrer Stabilität:

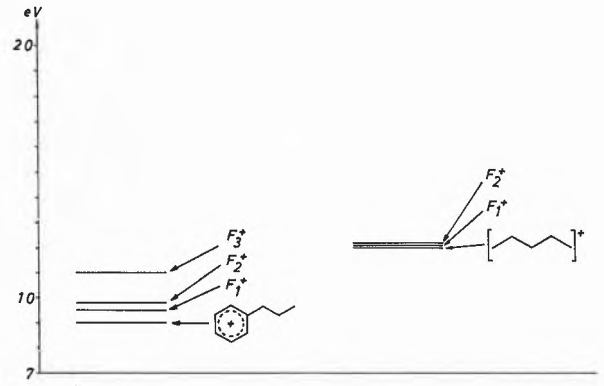


Abb. 3. Schematische Darstellung des Energiebedarfes von Spaltungsreaktionen. M^+ = Molekülionen; F_1^+, F_2^+ usw. = Fragmentionen

Die Abspaltung eines Elektrons aus dem reichen π-Elektronenbesitz einer aromatischen Verbindung erfordert im Vergleich zur Ionisierung eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs einen relativ geringen Energieaufwand. Die positive Ladung ist im Aromaten sehr gut stabilisiert. Spaltungsreaktionen sind nicht besonders begünstigt, die Energiedifferenz zwischen M^+ und F_1^+, F_2^+, usw. ist relativ groß. Wenn Spaltungsreaktionen eintreten, so verlaufen sie unter Eliminierung von Teilen der Seitenkette, denn hierzu ist sehr viel weniger Energie nötig als für solche, die den Aromaten betreffen würden. Nach schrittweisem Verlust des (oder der) Seitenkettensubstituenten würde die Spaltung des verbliebenen aromatischen Restes erhebliche zusätzliche Energie erfordern. Die meisten Abbaureaktionen schreiten daher nicht weiter fort. Die Spektren zeigen dementsprechend nur wenige, dafür aber strukturspezifische Schlüsselbruchstücke.

Die Ionisierung eines aliphatischen Kohlenwasserstoffs erfordert wesentlich mehr Energie, weil er nur σ-Bindungen besitzt. Ist aber einmal Ionisation erfolgt, so zerfällt das Durchschnittsmolekülion sehr leicht, weil es irgendwo eine Einelektronenbindung hat. Die Energiedifferenz zwischen M^+ und F_1^+, F_2^+, usw. ist klein. Auch die entstandenen Abbauprodukte sind nicht sehr stabil und zerfallen weiter.

Wie weit Abbaureaktionen fortschreiten, hängt also von den jeweiligen Energiedifferenzen ab und davon, wie viele der vorhandenen Ionen die nötige Spaltungsenergie aufbringen können.

Bei Verwendung gleicher Energiemengen für den massenspektrometrischen Abbau aromatischer und aliphatischer Moleküle bekommt man demnach sehr verschiedene Ergebnisse: Aus aliphatischen Verbindungen entsteht im wesentlichen Molekülstaub, man erhält somit wenig Information über die Struktur der Ausgangsverbindung. Aus aromatischen Verbindungen hingegen werden größere Bruchstücke gebildet, so daß man Einsicht in die Molekülstruktur gewinnen kann.

Um in jedem Fall gut auswertbare Spektren zu bekommen, müssen wir die Verbindungen in «individueller» Weise behandeln und versuchen, den Molekülen nur soviel Energie zuzuführen, daß der nach der Ionisation vorhandene Durchschnittsenergiebetrag zwar zur Spaltung der Verbindung in große Stücke ausreicht, jedoch für eine vollständige Zertrümmerung des Moleküls nicht genügt. Dies ist in den Abbildungen 4, 5 und 6 veranschaulicht.

Der Energieinhalt der Molekülionen setzt sich im wesentlichen aus zwei Teilbeträgen zusammen: der Energie, die vom angreifenden Elektron zusätzlich zur Ionisationsenergie auf das Molekül übertragen wird, und der thermischen Energie, die das Molekül durch Wandstöße an die heiße Ionenquellenwand aufnimmt. Beide Energiewerte können in gewissen Grenzen schwanken, so daß wir es mit Molekülionen unterschiedlichen Energieinhalts zu tun haben.

Der Durchschnittsenergiegehalt der Molekülionen läßt sich aber durch Verminderung der Energie der angreifenden Elektronen und Senken der Ionenquellentemperatur erheblich verringern.

Welche Vorteile die Untersuchung von Spektren solcher, nur schwach angeregter Molekülionen bietet, haben wir eigentlich durch Zufall erkannt:

Vor sechs oder sieben Jahren, als Massenspektrometer noch nicht so verbreitet waren wie heute, schickte uns

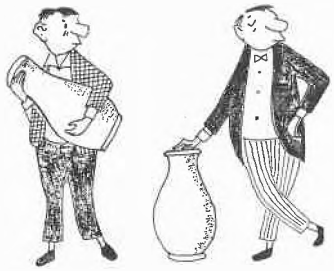


Abb. 4

Abb. 5

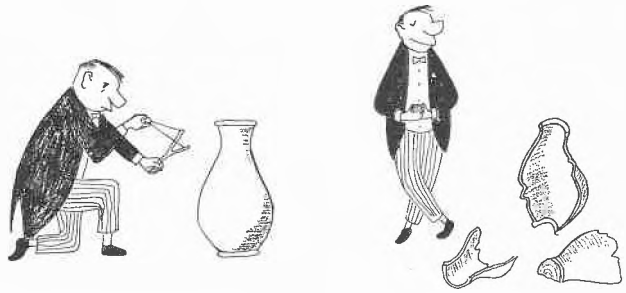


Abb. 6 *

Abb. 4 zeigt zwei Massenspektrometriker, deren Aufgabe es ist, eine höhermolekulare aliphatische Verbindung, die als Tongefäß dargestellt ist, zu zertrümmern und aus den Bruchstücken die Struktur der ursprünglichen Verbindung zusammenzusetzen. – Der eine (Abb. 5) nimmt viel Energie. Er erhält so kleine Fragmente, daß er seine Aufgabe nicht lösen kann. Der zweite hingegen bemerkt das Mißgeschick des ersten, verwendet weniger Energie zur Spaltung (Abb. 6) und hat keine Schwierigkeiten, aus den großen Spaltstücken das ursprüngliche Gefäß zu rekonstruieren.

ein Kollege eine Probe mit der Bitte um Aufnahme eines Massenspektrums. Er schrieb dazu, daß er die Probe, wahrscheinlich ein Alkaloid, nach umständlichen Reinigungsverfahren durch Gegenstromverteilung in so kleiner Menge erhalten habe, daß er weder IR- noch KMR-Spektren aufnehmen konnte, noch genügend Material für eine Elementaranalyse gehabt hätte und daher ganz auf die Massenspektrometrie angewiesen sei.

Da es offenbar der Weltvorrat einer äußerst kostbaren Substanz war, wollten wir eine thermische Zersetzung unbedingt vermeiden. Wir nahmen daher das Massenspektrum sehr sorgfältig durch direkte Einführung der Probe in die Ionenquelle auf. Das Spektrum[2] zeigte Ionen bei den Massen 43, 57 usw., jeweils im Abstand von 14 ME, die den gesättigten Kohlenwasserstoffionen $C_3H_7^+$, $C_4H_9^+$ usw. entsprachen.

Im oberen Massenbereich schienen uns geradzahlige Ionen der Massen 366, 380, 394 usw. auf das Vorhandensein mehrerer Molekülionen hinzudeuten. Das ließ sich eindeutig nachweisen, als wir die Elektronenenergie auf so niedrige Werte senkten, daß wir nur noch Molekülionen erhielten – bei so geringen Energien werden Abbaureaktionen ausgeschlossen.

Unser Freund hatte nicht ganz reine Lösungsmittel verwendet, die gesättigte geradkettige aliphatische Kohlenwasserstoffe enthielten. Diese hatte er dann in einer Fraktion bei der Gegenstromverteilung angereichert.

Als wir die Intensitätswerte im Gemischspektrum mit denen in publizierten Kohlenwasserstoffspektren verglichen, fiel uns die beträchtlich höhere Intensität der Molekülionen in unserem Spektrum auf.

Um diese Diskrepanz zu klären, untersuchten wir nun reine Kohlenwasserstoffe. Wieder zeigten unsere Spektren Molekülionen, die an Intensität die Molekülionen der Literaturspektren um das 100- bis 200fache übertrafen. Eine thermische Zersetzung konnte bei der Aufnahme der Literaturspektren – da es sich um gesättigte Kohlenwasserstoffe handelte – ausgeschlossen werden, so daß die Intensitätsunterschiede nur durch die verschiedenen Aufnahmebedingungen, verursacht durch die verschiedene Art der Probeneinführung, erklärbar schienen: Während wir unsere Spektren durch direkte Einführung der Probe in die Ionenquelle erhalten hatten, waren die Literaturspektren in der damals üblichen Weise durch Verdampfung der Probe in ein heißes Gasreservoir aufgenommen worden. Wir hatten bei der Aufnahme die Ionenquellentemperatur auf 70° eingestellt (Abb. 7a), bei der Aufnahme der Literaturspektren waren die Ionenquellen auf 250 bis 350° geheizt worden. Erhöhten wir die Temperatur der Einlaßleitung und Ionenquelle, dann ging die Intensität der Molekülionen zurück (Abb. 7b).

Also war die Änderung der Spektren auf stärkere thermische Anregung der Moleküle zurückzuführen[3].

Selbstverständlich hatte man schon vor uns die Temperaturabhängigkeit der Massenspektren erkannt und eingehend studiert[4] – aber nur an kleinen Molekülen, wie N_2, CO_2, CH_4 und anderen niedermolekularen Kohlenwasserstoffen. Bei diesen fällt die Änderung der Intensitätswerte nicht wesentlich ins Gewicht: Bei Erhöhung der Temperatur von 200 auf 500° beobachtet man einen Intensitätsabfall, der zwischen 10 und 50% liegt, während in unserem Fall Änderungen um das 100- bis 1000fache auftraten.

* Für die Anfertigung der Zeichnungen danke ich Dr. GERHART.

[2] GERHARD SPITELLER, *Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 33.

[3] M. SPITELLER-FRIEDMANN, S. H. EGGERS und G. SPITELLER, *Mh. Chem. 95* (1965) 1740.

[4] A. CASSUTO, *Advances in Mass Spectrometry*, Vol. II, R. M. ELLIOTT ed., Oxford 1963, S. 301.

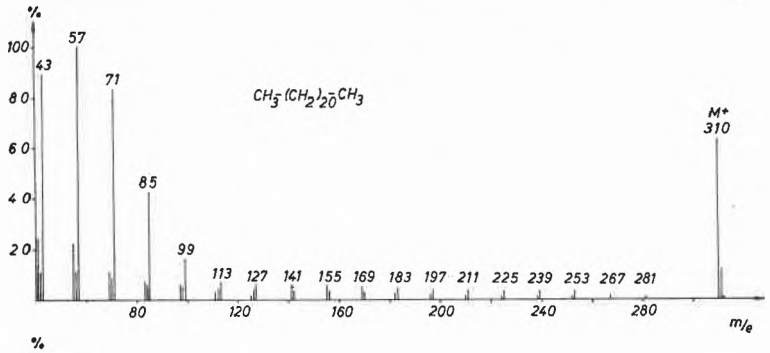


Abb. 7a. Massenspektrum des *n*-Dokosan, aufgenommen durch direkte Einführung der Probe in ein Varian-MAT-CH 4-Massenspektrometer bei einer Ionenquellentemperatur von 70° und einer Elektronenenergie von 70 eV

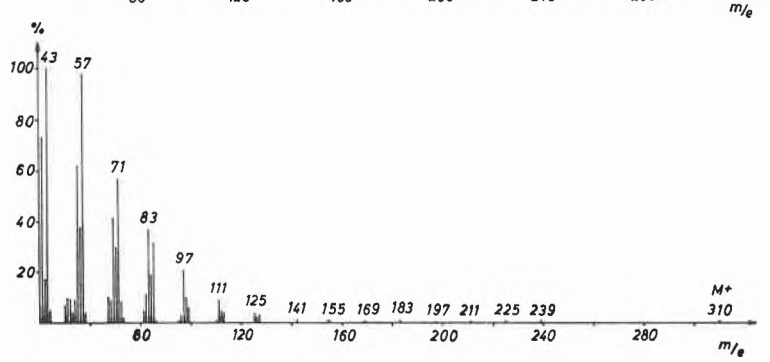


Abb. 7b. Einführung der Substanz über ein auf 200° geheiztes Einlaßsystem HTE, Ionenquellentemperatur 170°, Elektronenenergie 70 eV

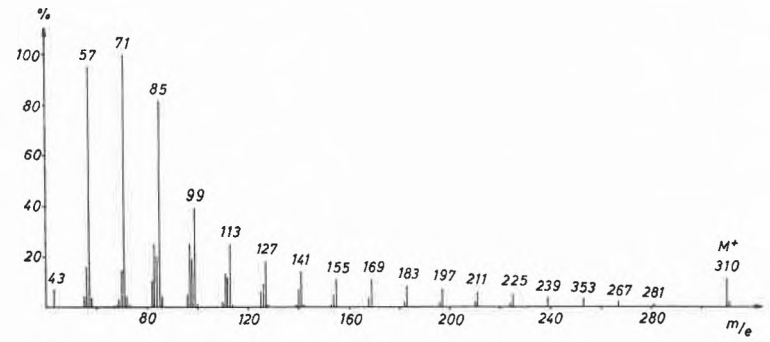


Abb. 7c. Aufnahmebedingungen wie bei Abb. 7b, Elektronenenergie jedoch 15 eV

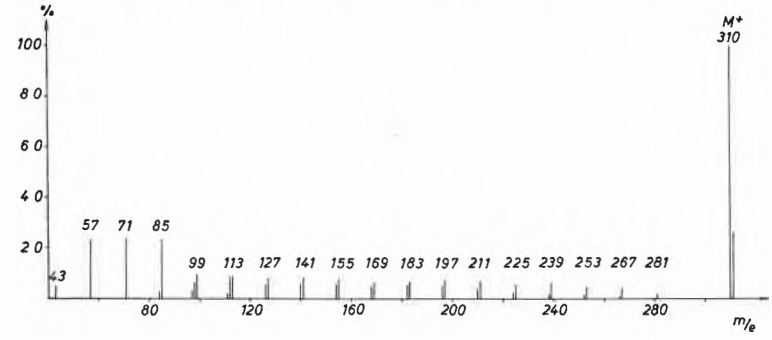


Abb. 7d. Aufnahmebedingungen wie Abb. 7a, Elektronenenergie jedoch 15 eV

Die Erklärung für den verschieden starken Einfluß der Temperatur auf Methan einerseits und höhere Kohlenwasserstoffe andererseits liegt im unterschiedlichen Energiebedarf für Abbaureaktionen:

Aus Methan kann zunächst nur ein CH_3^+ entstehen, das aus energetischen Gründen sehr schwer weiter spaltbar ist, während die primären Spaltprodukte höherer Kohlenwasserstoffe unter geringem zusätzlichen Energieaufwand weiter zerfallen können, so daß die Spaltreaktionen Schritt für Schritt bis zur Bildung niedermolekularer Kohlenwasserstoffbruchstücke weiterlaufen.

Fast den gleichen Effekt wie bei Senkung der Temperatur von 200 auf 70° erzielt man, wenn die Elektronenenergie von 70 auf 15 eV erniedrigt wird (Abb. 7c).

Wir fragen uns nun, was passiert, wenn wir Elektronenenergie und thermische Energie gleichzeitig senken. Das Spektrum (Abb. 7d) ändert sich dramatisch[5] – mit Ausnahme endständiger Glieder zeigen alle Kohlenwasserstoffbruchstücke nahezu gleiche Intensität, so wie

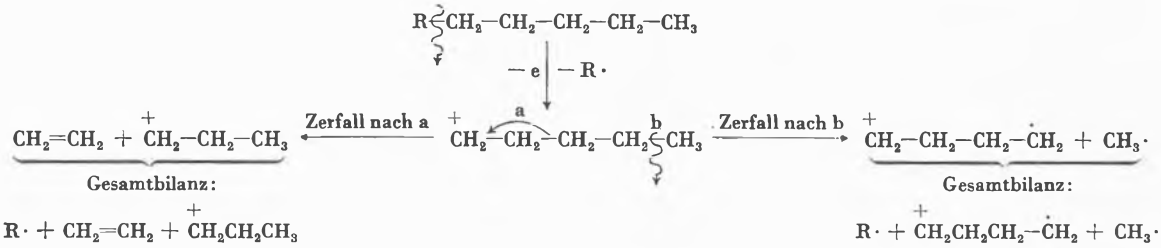
[5] G. SPITELLER und M. SPITELLER-FRIEDMANN, *Liebigs Ann. Chem. 690* (1966) 1.

wir es eigentlich erwarten: Alle C—C-Bindungen sind von gleicher Stärke, die Wahrscheinlichkeit zur Spaltung aller mittelständigen C—C-Bindungen muß daher gleich groß sein.

Bei üblichen Anregungsenergien zerfallen jedoch die primären Abbauprodukte weiter, so daß es schließlich zu einer Anhäufung von Bruchstücken niederer Masse kommt. Bei Zuführung dosierter Energiebeträge kann man also massenspektrometrische Zerfallsreaktionen auf der ersten Stufe abfangen und so besseren Einblick in die Molekülstruktur und in den Ablauf der Spaltreaktionen gewinnen.

Aus der Ähnlichkeit der Massenspektren der in Abb. 7a und 7c reproduzierten Spektren läßt sich ableiten, daß ein Molekül bei der Ionisation vom angreifenden Elektron im Durchschnitt nur einen Energiebetrag übernimmt, der in etwa dem Zuwachs an thermischer Energie bei einer Temperatursteigerung von 70 auf 200° entspricht. Der Durchschnittsenergiegehalt der Molekülionen ist also klein. Dies erklärt die wichtige empirische Regel, daß im Massenspektrometer nur solche Abbaureaktionen bevorzugt ablaufen, die den geringsten Energieaufwand erfordern.

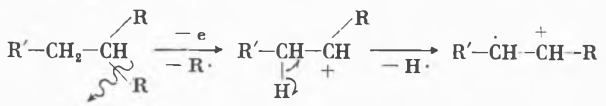
Beispielsweise ist die Eliminierung von mehr als einem Radikal in einem mehrstufigen Zerfallsprozeß aus energetischen Gründen sehr unwahrscheinlich und tritt nur dann in größerem Ausmaß ein, wenn besonders stabile Radikale eliminiert werden können (z. B. Halogene oder $NO_2\cdot$ aus Aromaten). Bei Kohlenwasserstoffen hingegen beobachtet man die Abspaltung eines Radikals als Hauptabbaureaktion eines höhermolekularen Ions, das selbst durch Verlust eines Radikals aus einem Molekülon gebildet wurde, praktisch nicht:



Die Spaltung eines Kohlenwasserstoffs liefert ein Ion und ein Radikal. Würde in dem Ion nochmals eine Bindung homolytisch gespalten, so entstünde noch ein Radikal und dazu ein Radikalkation; die Energiebilanz für diesen Prozeß wäre energetisch aber ungünstiger als die Bildung eines Kations, eines Radikals und eines Neutralmoleküls, in etwa der Weise, wie dies oben formuliert ist.

In vielen Fällen, in denen es so aussah, als ob diese Regel durchbrochen würde, stellt sich heraus, daß man ursprünglich die betreffende Abbaureaktion falsch deutete:

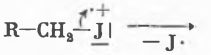
Zum Beipiel erfolgen in verzweigten Kohlenwasserstoffen Spaltungsreaktionen hauptsächlich an der Verzweigungsstelle, weil so stabile sekundäre oder tertiäre Carboniumionen gebildet werden. Die dieser Reaktion entsprechenden Bruchstücke sind jedoch von Fragmenten, die um 1 ME leichter sind, begleitet[6]. Man könnte folgern, daß diese Ionen aus den schwereren durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms entstehen:



Freilich würde man damit die Regel, daß in einer mehrstufigen Spaltreaktion nur einmal ein Radikal eliminiert wird, verletzen.

Aus Massenspektren schwach angeregter Moleküle läßt sich nun nachweisen, daß die um eine Masseneinheit leichteren Ionen in einem einstufigen Prozeß gebildet werden: jeder Spaltschritt erfordert zusätzliche Energie. Senkt man daher die Anregungsenergie, so muß man erwarten, daß bei Gültigkeit des zweistufigen Mechanismus die Intensität des leichteren Bruchstückes im Vergleich zum schwereren abnimmt – gerade das Gegenteil ist der Fall, so daß diese Ionen direkt aus dem Molekülion durch Verlust eines gesättigten Kohlenwasserstoffbruchstückes entstehen müssen.

Die starke Abhängigkeit der Spektren von den Anregungsbedingungen beobachtet man auch bei den meisten substituierten aliphatischen Verbindungen. Beispielsweise zeigt das Spektrum eines unter hohen Anregungsbedingungen aufgenommenen Iodides kaum Molekülionen. Bei niedriger Ionenquellentemperatur lassen sich Molekülionen schon eher erkennen (Abb. 8a) und auch das dem Verlust von J· entsprechende Schlüsselbruchstück erreicht beachtliche Intensität:



Senkt man nun noch die Elektronenenergie (Abb. 8b), so sieht man, daß die Bruchstücke im niedrigen Massenbereich nur Produkte von Folgespaltungsreaktionen darstellen.

[6] G. Remberg, E. Remberg, M. Spiteller-Friedmann und G. Spiteller, *J. Org. Mass Spectrom. 1* (1968) 87.

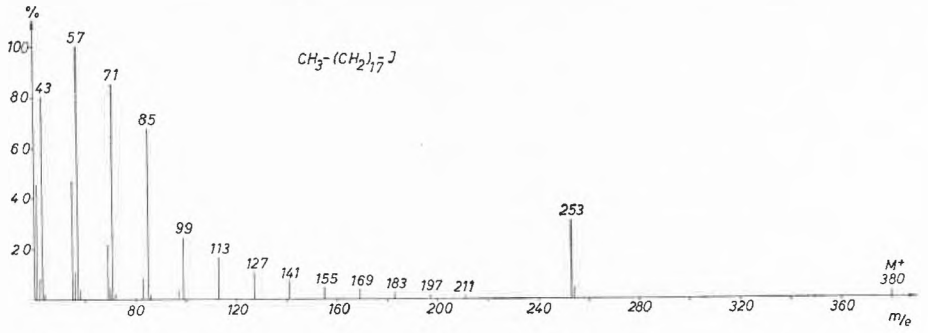


Abb. 8a. Massenspektrum des *n*-Octadecyljodids, Varian-MAT-CH 4-Massenspektrometer, direkte Einführung der Probe in die Ionenquelle, Ionisierungsenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 70°, Verdampfungstemperatur 70°

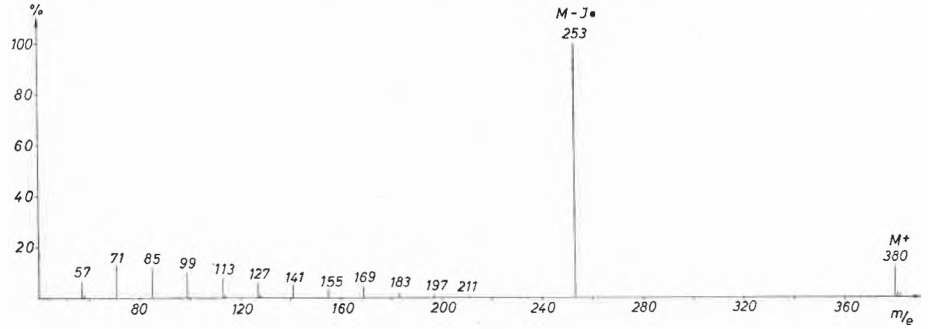
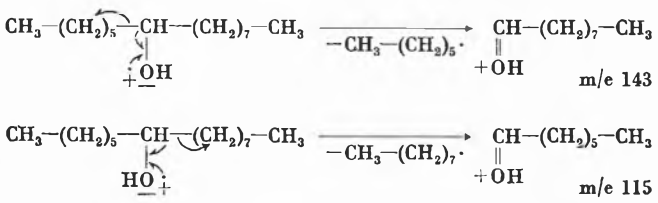


Abb. 8b. Gleiche Aufnahmebedingungen wie bei Abb. 8a, Elektronenenergie jedoch 19 eV

Der Vorteil, den die Aufnahme von Spektren mit niederer Anregungsenergie bringt, veranschaulichen Spektren unsymmetrischer sekundärer Alkohole. Nimmt man die Spektren bei hoher Temperatur und ungeeigneten Einführungssystemen auf, so kommt es oft zu einer thermischen Wasserabspaltung. Selbst wenn man durch entsprechend vorsichtige Arbeitsweise diese verhindert, sind die Spektren meist unübersichtlich, weil die gebildeten Primärionen leicht weiter zerfallen. So läßt sogar ein bei tiefer Ionenquellentemperatur (100°) aufgenommenes Spektrum die primären Abbauprodukte nur schwer erkennen (Abb. 9a). Erst bei Verminderung der Elektronenenergie treten die Schlüsselbruchstücke charakteristisch hervor (Abb. 9b):



Die Tatsache, daß praktisch alle primären Abbaureaktionen der Molekülionen durch die vorhandene funktionelle Gruppe induziert werden, zwingt zu dem Schluß, daß in nahezu allen Molekülionen die Ladung am Heteroatom lokalisiert ist. Um diesen Befund zu deuten, fragen wir uns: Was passiert denn eigentlich beim Ionisationsprozeß? Die Antwort darauf ist noch spekulativer Natur, doch scheint sie uns wenigstens annäherungsweise ein Bild von den Vorgängen bei der Ionisation vermitteln zu können: Wenn wir überlegen, daß sich die Elektronen in einem Molekül in ihren Orbitalen bewegen, so muß dadurch ein elektromagnetisches Feld erzeugt werden. Nähern wir dem Feld eine Ladung – ein Elektron –, so sollte Polarisation eintreten. Je näher das Elektron an das Molekülion kommt, um so stärker sollte die Polarisation werden, bis schließlich unter Abspaltung eines Elektrons Ionisation erfolgen müßte.

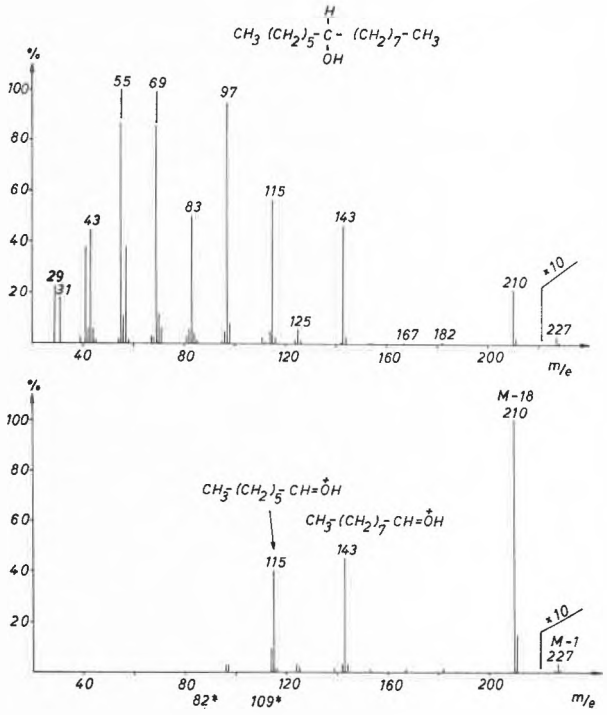


Abb. 9a. Massenspektrum des Pentadecanol-7, Varian-MAT-CH 4-Massenspektrometer, direkte Einführung der Probe in die auf 100° geheizte Ionenquelle, Verdampfungstemperatur 60°

Abb. 9b. Gleiche Aufnahmebedingungen wie in Abb. 9a, Elektronenenergie jedoch 14 eV

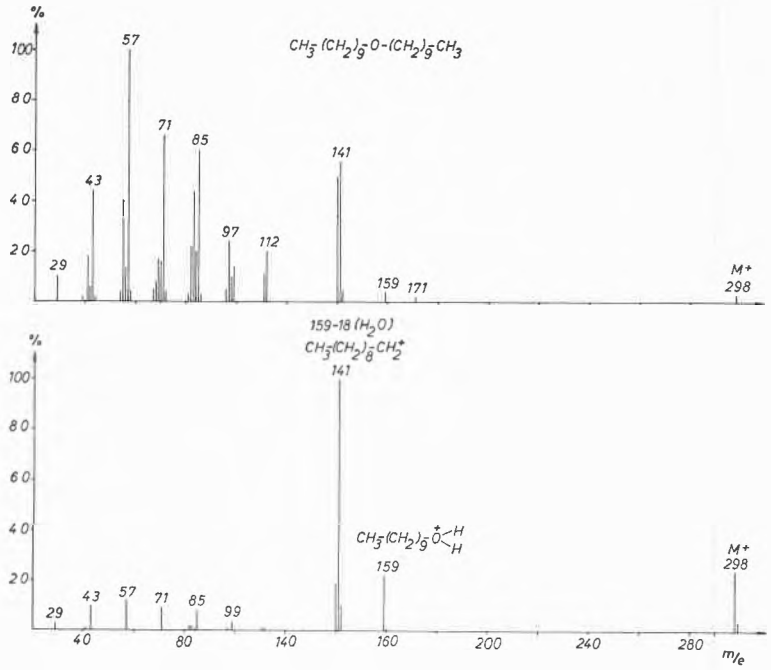


Abb. 10a. Massenspektrum des Di-*n*-decyläthers, aufgenommen mit einem Varian-MAT-CH 4-Massenspektrometer durch direkte Einführung der Probe in die Ionenquelle. Elektronenenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 70°. Verdampfungstemperatur 50°

Abb. 10b. Gleiche Aufnahmebedingungen wie Abb. 10a, Elektronenenergie jedoch 14,5 eV

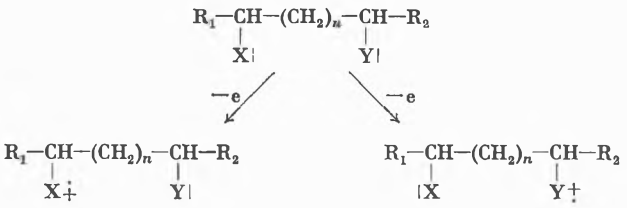
Wir müssen annehmen, daß die Polarisation je nach den vorhandenen Bindungen verschieden stark ist: Elektronen in σ-Bindungen sind viel schwerer polarisierbar als solche in ungebundenen Elektronenpaaren von Heteroatomen funktioneller Gruppen oder in π-Bindungen. Daher sollten solche Elektronen mit größerer Wahrscheinlichkeit als alle anderen eliminiert werden, und es müßte bei Anwesenheit nur eines Substituenten überwiegend nur eine Art von Molekülionen entstehen, in denen die Ladung an der funktionellen Gruppe säße. Der geringe Durchschnittsenergieinhalt der Molekülionen sollte nun nur einige primäre Spaltungsreaktionen erlauben, die fast immer nur in Nachbarschaft der Ladung erfolgen sollten, weil dort die Bindungen am schwächsten sind.

Man könnte dann verstehen, daß bei Anwendung zu hoher Energie die diskutierten Folgeabbaureaktionen in so starkem Maß eintreten, daß die Spektren unübersichtlich werden.

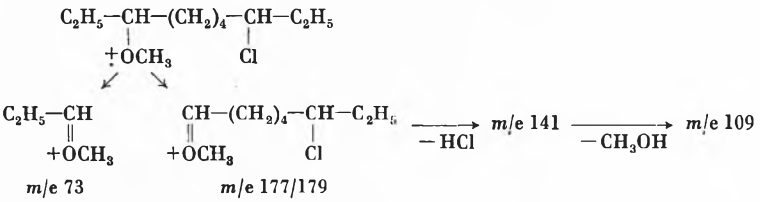
Die Gültigkeit dieses letzten Befundes wird durch Aufnahme des Spektrums des Di-*n*-decyläthers bei verminderter Anregungsenergie bestätigt: Bei hoher Energie ist das Spektrum, wie bereits erwähnt (Abb. 1), uncharakteristisch, senkt man die thermische Energie, so kommen die charakteristischen Spaltprodukte stärker zur Geltung (Abb. 10a), und bei sehr geringer Elektronenenergie findet man, daß nur einige wenige Spaltprodukte entstehen (Abb. 10b). Es läßt sich so feststellen, daß als primäres Abbauprodukt nicht das R^+-Ion gebildet wird, sondern durch doppelte Wasserstoffumlagerung zunächst ein $R-\overset{+}{O}\langle^{H}_{H}$-Bruchstück, aus dem sich dann durch Wasserabspaltung das R^+-Ion ableitet[7].

[7] M. SPITELLER-FRIEDMANN und G. SPITELLER, *Chem. Ber. 100* (1967) 79.

Bei Anwesenheit von zwei funktionellen Gruppen in einem Molekül sollte man erwarten, daß sowohl an dem einen als auch an dem anderen Substituenten Ionisation eintreten kann und somit vorzugweise zwei verschiedene Arten von Molekülionen entstehen. Da jede der Molekülionenarten in charakteristischer Weise spaltbar ist, könnte man schließen, daß sich die Hauptspaltprodukte im Spektrum einer bifunktionellen Verbindung bei Kenntnis der Hauptabbaureaktionen der entsprechenden monofunktionellen Verbindungen vorhersehen lassen.



Dies ist im allgemeinen nur teilweise der Fall: Wohl erfolgen meist die primären Abbauschritte in bifunktionellen Verbindungen in der für die monofunktionellen Grundkörper typischen Weise, doch hat der zweite Substituent auf die Folgeabbaureaktionen entscheidenden Einfluß: Im allgemeinen gilt die Regel, daß nach Eintritt der primären Abbaureaktion vorhandene Substituenten bevorzugt nacheinander in Form kleiner Moleküle eliminiert werden, offenbar, weil dies der energetisch günstigste Zerfallsweg ist. So wird beispielsweise das 8-Methoxy-3-chlordecan (Abb. 11) zunächst unter Verlust des Äthylrestes zu einem M-29-Fragment abgebaut, aus dem dann der Chlorsubstituent unter HCl-Abspaltung eliminiert wird. Daran schließt sich der Verlust von CH_3OH. In analoger primärer Spaltreaktion wird das Fragment der Masse 73 gebildet:



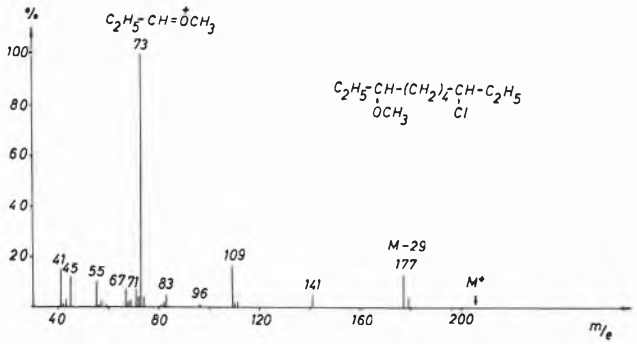


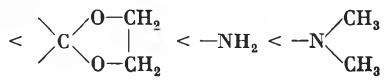
Abb. 11. Massenspektrum des 8-Methoxy-3-chlordecans, aufgenommen mit einem Varian-MAT-CH 4-Massenspektrometer durch direkte Einführung der Probe in die Ionenquelle, Elektronenenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 50°, Verdampfungstemperatur 30°

Der Zerfall des primären Ions ist mit einer Reihe von offensichtlich unspezifisch verlaufenden Wasserstoffumlagerungen verknüpft. Die Ionen der Masse 109 zerfallen dann unter Verlust von C_nH_{2n}-Molekülen weiter. Beim 8-Methoxy-3-chlordecan nehmen die Abbaureaktionen fast ausschließlich von der Methoxylgruppe ihren Ausgang, es werden in diesem Fall fast nur Molekülionen mit der Ladung am Äthersauerstoffatom gebildet. Ersetzt man aber das Cl durch eine Aminogruppe, so bestimmt diese weitgehend den Verlauf der primären Spaltreaktionen. Offensichtlich erfolgt also die Ionisation mit weit größerer Wahrscheinlichkeit an der Amino- als an der Methoxylgruppe.

Um den verschieden starken Einfluß von Substituenten auf die Bruchstückbildung zu ermitteln, haben wir eine Reihe bifunktioneller Modellverbindungen gebaut und ihre Massenspektren aufgenommen. Die einzelnen Abbauwege erforschten wir durch Aufnahme der Spektren unter entsprechend milderen Anregungsbedingungen. Addiert man nun die Intensitätswerte aller Ionen, die sich durch Ionisation an der einen oder anderen funktionellen Gruppe ableiten, und vergleicht diese miteinander, so erhält man ein Maß für den Einfluß der Substituenten auf die Bruchstückbildung und kann diese nach steigender oder fallender Einflußnahme auf die Bruchstückbildung in einer Reihe anordnen:

$$-COOH < -CH_2OH < -Cl < -COOCH_3 < -Br < -OH$$

$$< -SH < =C=O < -SCH_3 < -NHCOOCH_3 < -J$$



Allerdings hat diese Reihe nur dann Gültigkeit, wenn sich die beiden funktionellen Gruppen in gleicher chemischer Umgebung befinden – schon ein zusätzlicher Alkylrest, der an eines der Kohlenstoffatome gebunden ist, an dem einer der Substituenten sitzt, erhöht die Elektronendichte an dieser Stelle und verändert somit die Ionisierungswahrscheinlichkeit, was eine Änderung der Wahrscheinlichkeit der Bruchstückbildung bedingt.

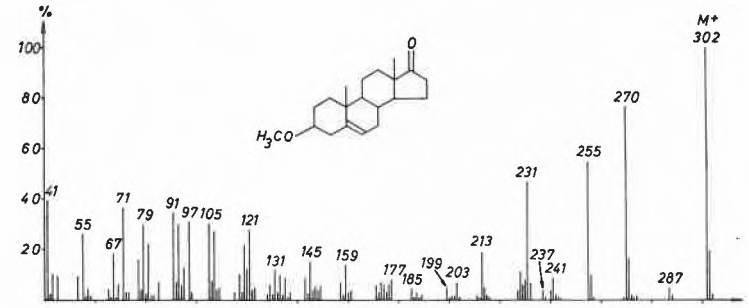


Abb. 12a. Massenspektrum des 3β-Methoxy-androst-5-en-17-on, aufgenommen mit einem Varian-MAT-CH 4-Massenspektrometer durch direkte Einführung der Probe in die Ionenquelle. Elektronenenergie 70 eV, Ionenquellentemperatur 80°, Probenverdampfungstemperatur 80°

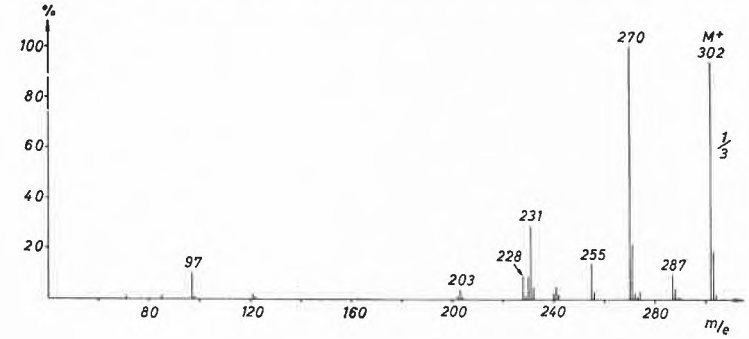


Abb. 12b. Aufnahmebedingungen wie in Abb. 13a, Elektronenenergie jedoch 12,7 eV

Weniger stark ist der Effekt, den man beim Senken der durchschnittlichen Anregungsenergie bei alizyklischen Verbindungen beobachtet: Hier müssen nämlich zur Bildung eines Bruchstückes mindestens zwei Bindungen gelöst werden. Da dies erheblich mehr Energie erfordert als die Spaltung einer Einfachbindung, wird die Energiedifferenz zwischen M^+ und F_1^+ erhöht.

Dementsprechend läßt sich allein durch Senken der Temperatur noch keine wesentliche Vereinfachung der Spektren erreichen. Für manche Reaktionen gilt oft sogar das Gegenteil: Abbaureaktionen alizyklischer Verbindungen verlaufen oft unter unspezifischer Wasserstoffumlagerung: Bei niedriger Anregungsenergie erhöht sich die durschnittliche Lebenszeit der Ionen, und dementsprechend wächst auch die Möglichkeit für unspezifische Wasserstoffwanderungen.

Mitunter bietet die Methode allerdings auch auf diesem Gebiet Vorteile: So ist im 70-eV-Spektrum des 3β-Methoxy-androst-5-en-17on (Abb. 12a) das Schlüsselbruchstück der Masse 97 unter den Kohlenwasserstoffionen begraben. Erst bei Aufnahme des Spektrums mit verminderter Anregungsenergie (Abb. 12b) gibt es sich als solches zu erkennen.

Spektren aromatischer Verbindungen sind meist bereits unter den üblichen Anregungsbedingungen (Abb. 2) genügend charakteristisch, so daß in diesem Fall die Verminderung der Anregungsenergie keine wesentlichen Vorteile bietet, bei der Untersuchung aliphatischer Verbindungen sollte man jedoch auf die größere Aussagekraft von Spektren niederer Anregungsenergie nicht verzichten.

Die hier beschriebenen Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Fonds der chemischen Industrie sehr gefördert. Für diese Förderung wollen wir auch an dieser Stelle danken.

Unseren Mitarbeitern Gerhard und Elisabeth Remberg, die sich vor allem mit der Untersuchung bifunktioneller Verbindungen beschäftigten, danken wir für ihre Hilfe.

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Isomérisation et oxydation du trans-*phyténal**

Summary

t-Phytenal is isomerised and oxidised in solution under various conditions. In CCl_4, rapid isomerisation to the *cis* form occurs. Oxidation proceeds through a Baeyer-Villiger mechanism, followed by epoxidation and rearrangement of the epoxyformiate to the aldehydo-formiate. Specific oxidations with *p*-nitroperbenzoic acid and H_2O_2/NaOH yielded reference products which enabled determination of this reaction mechanism from *t*-phytenal to its last oxidation step, phytone.

Au cours de travaux sur des dérivés du phytol (1, 2), nous avons remarqué l'isomérisation partielle en *cis*-phyténal **2**, du *trans*-phyténal **1** en solution dans le tétrachlorure de carbone (CCl_4). Ultérieurement, des phénomènes d'oxydation ont lieu si la solution est laissée à l'air. Par chromatographie préparative en phase vapeur (CPPV), un composé d'oxydation d'indice de rétention (IK) déterminé selon Kováts (3) de 2040, **3**, puis des produits de coupure, se forment lentement. Afin d'élucider ces phénomènes, nous avons effectué des réactions d'oxydation dans différents solvants et diverses conditions. L'évolution a été suivie par chromatographie en phase vapeur (CPV) qui permet l'obtention directe des pourcentages relatifs des constituants des mélanges réactionnels. Cette analyse comparative conduit à des résultats précis et reproductibles, mais ne peut tenir compte de la présence éventuelle de polymères.

* Reçu le 27 juillet 1970.

Pour bien déterminer la structure des composés isolés, nous avons préparé des composés de référence grâce à des réactions mieux contrôlables: action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque et de l'eau oxygénée en milieu alcalin sur le *trans*-phyténal.

1. Etude en l'absence d'agent d'oxydation autre que l'air

Les différents résultats sont schématisés dans le tableau I. On remarque tout d'abord que dans CCl_4, l'isomérisation de **1** en **2** (suivie par CPV et RMN) a lieu même à l'obscurité et sous azote (n° 8) et qu'elle s'accompagne d'une évolution du *p*H qui passe de 5 à 1 en 48 h**. L'équilibre *trans*/*cis* 2 : 1 est rapidement atteint (n°s 7, 8); ensuite en présence d'air, la solution brunit. Dans la deutérochloroforme (solution utilisée pour des spectres de RMN) (n° 18) le chloroforme (n° 17), l'éther de pétrole (n° 14), ou lorsque le *trans*-phyténal est laissé sans solvant (n°s 1, 5) on ne constate pas d'évolution de ce genre.

** Une électrode de tungstène aurait mieux convenu pour ces mesures en milieu anhydre mais les résultats donnés par le papier *p*H, la mesure de l'absorption de soude pour conserver le *p*H de départ et les résultats fournis par l'électrode de verre plongée dans la solution de CCl_4 préalablement saturée d'eau, ont tous confirmé l'évolution qualitative de ce phénomène.

Tableau I

N°	Solvant[1]	Lumière	T°C	Atmos	Temps	4 1840	5 1915	3 2040	7 2100	2 2100	1 2130
1	sans	obsc.	+ 20	N_2	6 mois						pur
2	sans	UV[2]	+ 20	N_2	72 h.					+	≃ pur
3	sans	UV	+ 30	air	16 h.	+	+	+++	+	+	++++
4	sans	UV	+ 30	air	10 j.	+++++	+	++	+	+	–
5	sans	obsc.	– 20	air	6 mois						pur
6	sans	au jour	+ 200[3]	air	5 min.	++	++	++++	++	++	++
7	CCl_4	au jour	+ 20	air	5 h.					++	++++
8	CCl_4	obsc.	+ 20	N_2	5 h.					++	+++++
9	CCl_4	UV	+ 30	N_2	20 h.					++++	+++++
10	CCl_4	obsc.	+ 20	air	4 j.			++	+	++	++++
11	CCl_4	obsc.	+ 20	air	2 mois			++++	+++	–	++
12	CCl_4	au jour	+ 20	air	8 mois	++++	+++	++	+		+
13	CCl_4	UV	+ 30	air	2 j.	++++	+++	+++	+	–	+
14	Ether de pétrole	au jour	+ 20	air	6 h.			–	–	–	pur
15	Ether de pétrole	UV	+ 30	air	1 h.			++++	++		++
16	Ether de pétrole	UV	+ 30	air	16 h.	++	++	+++	++++		
17	$CHCl_3$	au jour	+ 20	N_2	10 j.						pur
18	$CDCl_3$	au jour	+ 20	air	10 j.						pur
19	$CHCl_3$	au jour + phosgène	+ 20	air	48 j.	++++		++	++		–
20	$CHCl_3$	UV	+ 30	N_2	24 h.					++	++++
21	$CHCl_3$	lumière[4]	+ 40	N_2	24 h.					+	+++++

[1] Solution 1 g phyténal/10 ml de solvant
[2] Lampe UV (Mineralight Shortwave UVS 12, San Gabriel, Californie) placée à 10 cm de la solution
[3] Lampe IR Ströhlein
[4] Lampe 250 W placée à 15 cm du produit

Le rayonnement UV en l'absence d'air accélère l'isomérisation de **1** en **2** (n°s 1 et 2, 17 et 20); en présence d'air, il accélère également les réactions ultérieures (n°s 14 et 15, 12 et 13).

Le CCl_4 commercial peut contenir des traces de phosgène: l'addition de phosgène au solvant sous azote n'apporte pas de différence dans le chloroforme et en présence d'air, l'addition de phosgène (n° 19) provoque un noircissement très rapide; on ne constate pas de réaction d'isomérisation, mais une accélération très importante des transformations dues à l'oxydation.

D'après la spectrographie de masse, le composé **3** (IK 2040) correspond à la fixation d'un atome d'oxygène et le produit **7** (IK 2100) à la fixation d'un second atome d'oxygène; **4** (IK 1840) et **5** (IK 1915) sont des produits de dégradation.

Le produit d'oxydation **7** et le *cis*-phyténal ont même IK; mais **7** se forme très lentement d'une part, et d'autre part les spectres de RMN et les RF légèrement différents en CM permettent de les distinguer.

Les caractéristiques spectrales de **3** permettent de lui attribuer la structure d'un formiate d'énol, qui se for-

Tableau II

N°	Série	Solvant	X/Y	Durée	T°C	4 1840	8 1915	3 2040	7 2100	1 2130
1	A	CCl_4	1/1	24 h.	0	3	22	19	9	47
2	A	CCl_4	1/1	48 h.	0	3	16	29	15	37
3	A	CCl_4	1/1	72 h.	0	3	12	45	17	23
4	A	CCl_4	1/1	240 h.	0	3	10	50	20	17
5	B	CCl_4	1/1	72 h.	25	3	9	43	24	21
6	C	CCl_4	1,5/1	72 h.	25	2	4	12	67	15
7	D	CCl_4	2/1	24 h.	0	5	15	16	46	18
8	D	CCl_4	2/1	48 h.	0	5	13	8	63	11
9	D	CCl_4	2/1	72 h.	0	4	10	3	83	–
10	D	CCl_4	2/1	240 h.	0	4	2	0,5	93,5	–
11	E	CCl_4	4/1	24 h.	25	1	0,5	0,5	98	–
12	F	Et_2O	1/1	24 h.	25	2	5	58	18	17
13	G	Et_2O	1,5/1	24 h.	0	3	7	52	12	25
14	G	Et_2O	1,5/1	48 h.	0	3	7	68	12	10
15	G	Et_2O	1,5/1	72 h.	0	3	7	76	12	2
16	H	Et_2O	1,5/1	280 h.	25	4	8	25	59	4
17	I	Et_2O	4/1	48 h.	25	1	0,5	0,5	98	–
18	J	$CHCl_3$	2/1	72 h.	25	1	0,5	0,5	97	–
19	K	CH_2Cl_2	2/1	72 h.	25	1	1	1,5	96,5	–

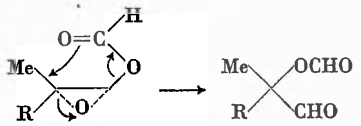
X = nb mole acide *p*-nitroperbenzoïque
Y = nb mole *t*-phyténal mis en réaction

merait par une réaction du type Baeyer-Villiger; l'étape suivante pourrait être l'époxydation de la double liaison de **3**. Nous avons donc choisi deux oxydants permettant d'effectuer ces deux types de réaction.

2. Action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque sur le *t*-phyténa l

Le tableau II résume les résultats obtenus.

3 et **7** sont identiques aux produits d'oxydation par l'air de même IK. Cette étude confirme que **3** est le formiate d'énol (M = 310), qui s'hydrolyse en un aldéhyde **5** (M = 282) déjà décrit (2). Le produit **7** se forme en très bon rendement si le *trans*-phyténa l est traité par une quantité importante de réactif; de plus **3** lui-même, isolé, est oxydé en **7** par le peracide. Ce que l'on obtient effectivement n'est pas l'époxy-formiate **6** attendu, mais son produit de transposition, le formiate-aldéhyde **7**. De telles transformations sont connues dans l'étude des époxydes d'esters d'énols: acétates (4,5,6), formiates (7).



La substance **8** qui, surtout dans les réactions dans le CCl_4, semble disparaître au profit de **7**, a un indice de 1915; mais elle n'est pas identique à **5** (IK 1915) qui se forme dans les réactions à l'air (tableau I). C'est un produit primaire d'oxydation et non un produit de dégradation. Nous montrerons au paragraphe suivant qu'il s'agit ici de l'époxy-aldéhyde **8**.

L'ensemble des résultats confirme le fait déjà observé (8 et références citées) que l'époxydation est beaucoup plus lente dans l'éther que dans d'autres solvants (comparer séries A et G, 5 B et 12 F, 6 C et 16 H). Par contre, en comparant les mêmes essais, on constate que la réaction de Baeyer-Villiger sur l'aldéhyde α–β éthylénique est plus rapide dans l'éther; l'essai 15 G représente des conditions favorables pour préparer le formiate d'énol **3**.

Pour obtenir **7**, il faut opérer en présence d'un excès d'agent oxydant et à 25°: l'oxydation est alors rapide et les réactions de dégradation insignifiantes.

3. Action de l'eau oxygénée en milieu alcalin

Avec cet agent oxydant, on obtient principalement l'époxyde **8**. Ce n'est pas le produit unique de la réaction car les dérivés époxy-carbonylés ne sont pas toujours stables dans le milieu réactionnel (9): on observe souvent la formation de produits de coupure (10); ils peuvent provenir de la décomposition du produit de type **8** sous l'action de l'hydroperoxyde (9), ou bien de la décomposition d'un produit d'oxydation plus poussée de type **6** (11).

Nous avons identifié ici (par RMN) le produit **4** et des traces de **5**. Si l'on utilise un grand excès de réactif, on peut obtenir **7**. Des réactions de type Baeyer-Villiger ont souvent été observées en présence d'eau oxygénée (10 à 13).

Signalons enfin dans ce paragraphe que, si l'on utilise de l'acétone pour homogénéiser le milieu, comme le préconise HONWAD (14), on isole un produit plus lourd (IK 2470, M 368) dont la formule brute correspondrait à **10**, mais dont nous n'avons pu encore déterminer la structure avec certitude. La fonction aldéhyde, trop réactive, se condenserait avec l'acétone. Ce solvant est donc à déconseiller dans ce cas.

4. Produits de dégradation

Au cours de l'isolement de **7** nous avons constaté son instabilité tant en milieu acide qu'en milieu basique. Nous avons donc traité le formiate-aldéhyde **7** par de la soude et obtenu **9** dont les caractéristiques sont celles d'un alcool-aldéhyde (IK 2050); il est bien connu que les formiates s'hydrolysent très facilement.

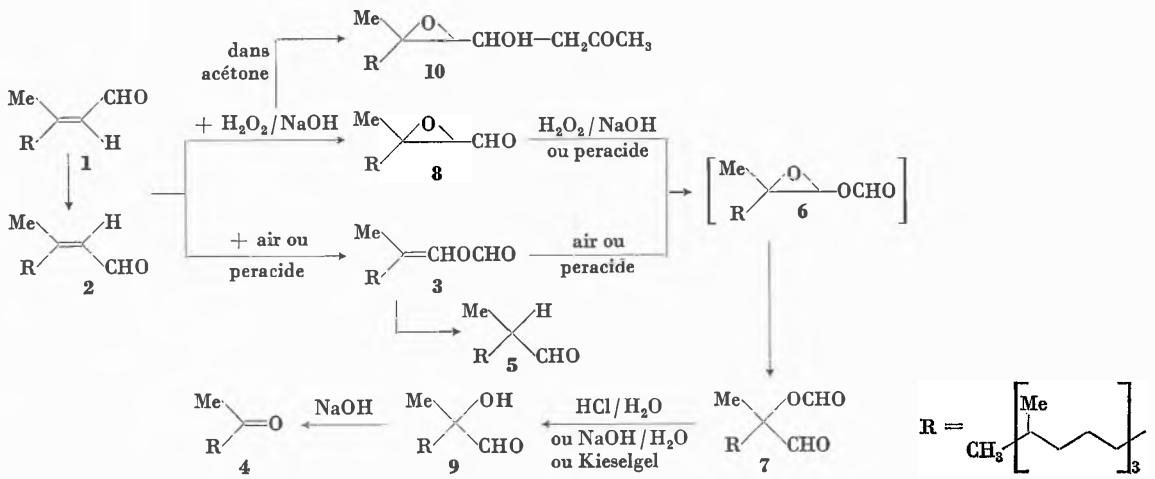
Par un traitement prolongé avec de la soude **9** se décompose à son tour et donne **4** (IK 1840) que nous avons identifié avec la phytone [caractéristiques spectrales conformes à celles de la littérature (15)].

Le deuxième produit de dégradation (IK 1915) est l'aldéhyde **5**, isolé par ailleurs dans l'hydrolyse du formiate d'énol (voir paragraphe 2).

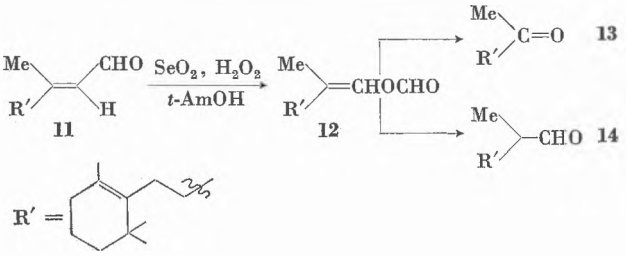
5. Conclusion

Ayant ainsi identifié les différentes substances, nous pouvons regrouper ces reactions dans le Tableau III:

Tableau III



La réaction de Baeyer-Villiger que nous avons effectuée est à rapprocher de celle récemment décrite (16) pour l'obtention de la luciférine isolée de mollusques (17). Dans ce travail, les auteurs ont préparé les *cis* et *trans* formiates d'énols **12** à partir des *cis* et *trans*-aldéhydes **11**, par suite de la complète rétention de configuration dans la réaction de Baeyer-Villiger. Nous n'avons pas observé ici (tableau II) la formation de deux produits distincts, ceci peut être dû aux faibles différences spectrales entre les deux isomères.



Les auteurs (17) ont observé, par action d'une enzyme et par bioluminescence, la formation de **13**, et (16) par hydrolyse de **12** la formation de l'aldéhyde **14**. Nous n'avons pas étudié le passage direct du formiate **3** en cétone **4**, nous ne pouvons donc pas exclure cette transformation dans les essais correspondant au tableau I.

Partie expérimentale

Appareillages

- Chromatographie en phase vapeur analytique (CPV) et préparative (CPPV): Aerograph A 700; colonne Pyrex, 3 m de long, 0,8 cm de diamètre; remplissage: Chromosorb W silanisé, 60–80 mesh, chargé de 10% de phase stationnaire OV 1. Débit d'hélium vecteur: 150 cm³/min. Indices déterminés selon (3). Température du four contenant la colonne: 230°.
- Chromatographie sur colonne de Kieselgel Merck.
- Chromatographie sur couches minces: plaques de Kieselgel PF de 0,3 ou 0,5 mm d'épaisseur.
  Elution avec un mélange éther de pétrole/éther éthylique; 1/1. Un aérosol de vanilline ou de dinitro-2,4 phénylhydrazine, ou l'examen UV permet de situer les spots.
- Spectres IR: Perkin-Elmer «Infracord» ou 221.
- Spectres RMN: Varian A 60; solutions dans $CDCl_3$ ou CCl_4, le TMS servant de référence interne, les déplacements chimiques étant exprimés en ppm (unités δ).
- Spectres de masse: Varian MAT CH 7.

Caractéristiques des produits

trans-phyténal: préparé selon (18). IK 2130. RMN (CCl_4): CH_3—C=C, 2,15 (*d*, *J* 1 Hz); CH=C, 5,78 (*d* de quadr., J_{CHO} 8 Hz; J_{CH_3} 1 Hz); CHO, 9,91 (*d*, *J* 8 Hz). RF_{CM} = 0,50.

cis-phyténal **2**: IK 2100. RMN (CCl_4): CH_3—C=C, 1,93 (*d*, *J* 1 Hz); CHO, 9,88 (*d*, *J* 8 Hz). RF_{CM} = 0,54.

Formiate de tétraméthyl-2,6,10,14 pentadécène-1 ol-1 **3**: isolé par CPPV de la réaction 15 G (tableau II). IK 2040. IR: 1735, 1680 et 1165 cm⁻¹. SM: 310 (282, 264, 250, 222, 210). RMN (CCl_4): CH_3—C=C, 1,68 (*d*, *J* 1 Hz); C=CHOCHO, 6,98 (large); =CHOCHO, 7,98 (s), RF_{CM} = 0,59.

Formiate de l'hydroxy-2 tétraméthyl-2,6,10,14 pentadécanal **7**: réaction 11 E (tableau II); Rt 98%. IK 2100. IR: 1735, 1700 (épaulement), 1640 (impureté?), et 1150 cm⁻¹. SM: 327 (M + 1), (297, 280, 269, 250, 220, 210). RMN (CCl_4): CH_3—O, 1,45; OCHO, 8; CHO, 9,45.

Hydroxy-2 tétraméthyl-2,6,10,14 pentadécanal **9**: produit d'hydrolyse de **7**. IK 2050. IR: 3440, 1730 et 1150 cm⁻¹. SM: 298 (280, 269, 255, 222). RMN (CCl_4): OH, 3,16; CHO, 9,45.

Epoxy-phytanal **8**: oxydation de **1** par H_2O_2 30%/NaOH selon (19). IK 1915. IR: 1725 et 1225 cm⁻¹. SM: 310 (295, 282, 268, 250, 210). RMN (CCl_4): 1,40 et 1,35: CH (sur l'époxyde), 3,01 (*d*, *J* 5,5 Hz); CHO, 9,38 (*d*, *J* 5,5 Hz). La présence de deux pics de méthyles à 1,40 et 1,35 et la dissymétrie de chaque pic du doublet à 3, serait en faveur de la présence de deux isomères, formés à partir du *trans* et du *cis*-phyténals. – **10**: produit secondaire de l'époxydation de **1** par H_2O_2—NaOH en solution acétonique, d'après (14). IK 2470. IR: 3400, 1700–1710, 1160 et 1060 cm⁻¹. SM: 368 (350, 332, 310, 282, 264, 250).

Phytone **4**: échantillon de référence préparé par ozonolyse du phytol en solution dans CCl_4 à 0° selon (20); isolée de réactions d'oxydation à l'air (tableau I), ou d'oxydation avec l'eau oxygénée. IK 1840. IR: 1720 et 1160 cm⁻¹. SM: 268 (253, 250, 235, 225, 210). RMN (CCl_4): CH_3—CO, 2,03 (*s*); CH_2—CO, 2,31 (*t*, *J* 6,5 Hz) [en accord avec (15)]. Semicarbazone, F 68°.

Acétal diméthylique du phyténal: obtenu selon (21) et (22). Ce produit se forme spontanément en laissant le *t*-phyténal en solution dans le méthanol. IK: 2100. IR: 1670, 1140, 1050, 960 cm⁻¹. SM: 324 (M-16), (310, 268, 250). RMN (CCl_4): CH_3—C=C, 1,67 (*d* mal défini); 2 CH_3O—, 3,18 (*s*); C=CH—CH $(OCH_3)_2$, 4,95 (*d*, *J* 6 Hz); C=CH—CH, 5,18 (*d*, *J* 6 Hz, à pics larges par suite du couplage avec les protons du méthyle).

Bibliographie

(1) J. P. Marion et Y. Bessière-Chrétien, *Chimia 24* (1970) 72.
(2) Y. Bessière-Chrétien et J. P. Marion, *Bull. Soc. Chim. France 1970*, sous presse.
(3) E. sz. Kováts, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 1915.
(4) N. S. Leeds, D. K. Fukushima et T. F. Gallagher, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 2943; A. H. Soloway, W. J. Considine, D. K. Fukushima et T. F. Gallagher, *J. Amer. Chem. Soc. 76* (1954) 2941.
(5) K. L. Williamson et W. S. Johnson, *J. Org. Chem. 26* (1961) 4563.
(6) J. J. Riehl, *C. R. Acad. Sci. 255* (1962) 725.
(7) P. Westerhof et E. H. Reerinck, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 79* (1960) 1118.
(8) M. Vilkas, *Bull. Soc. Chim. France 1959*, 1401.
(9) R. D. Temple, *J. Org. Chem. 35* (1970) 1275.
(10) G. le Guillanton, *Bull. Soc. Chim. France 1969*, 2871.
(11) M. Kočor, A. Kurek et J. Dabrowski, *Tetrahedron 25* (1969) 4257.
(12) S. D. Levine, *J. Org. Chem. 31* (1966) 3189.
(13) H. D. House et R. L. Wasson, *J. Org. Chem. 22* (1957) 1157.
(14) V. K. Honwad et A. S. Rao, *Current Science* (India) *35*, 13 (1966) 333; E. C. Kornfeld, E. J. Fornefeld et collaborateurs, *J. Amer. Chem. Soc. 78* (1956) 3108.
(15) T. Ichikawa et T. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan 41* (1968) 1232.
(16) F. Nakatsubo, Y. Kishi et T. Goto, *Tetrahedron Letters 1970*, 381.
(17) O. Shimomura et F. H. Johnson, *Biochem. 7* (1968) 1734.
(18) L. M. Jackman, R. Ruegg, G. Ryser, O. Isler et collaborateurs, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 1332; M. Harfenhist, A. Bavley et W. A. Lazier, *J. Org. Chem. 19* (1954) 1608.
(19) E. Klein et G. Ohloff, *Tetrahedron 19* (1963) 1091.
(20) J. W. K. Burrel, L. M. Jackman et B. C. L. Weedon, *Proc. Chem. Soc. 1959*, 264.
(21) H. O. L. Fischer et E. Baer, *Helv. Chim. Acta 18* (1935) 514.
(22) W. Voss, *Ann. Chem. 485* (1931) 283.

Y. Bessière-Chrétien et J. P. Marion

Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure*
24, rue Lhomond, F-75 Paris 5e

*Laboratoire de Mécanismes réactionnels associé au CNRS.

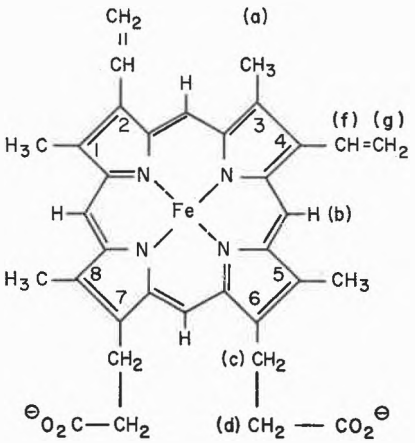
Versammlungsberichte

Basler Chemische Gesellschaft

4. Juni 1970

Dr. KURT WÜTHRICH (Institut für Molekularbiologie und Biophysik, ETH Zürich), *Magnetische Kernresonanzuntersuchungen an Hämoproteinen*

Hämoproteine versehen eine Reihe von wichtigen biologischen Funktionen. Zum Beispiel transportiert Hämoglobin O_2 und CO_2 im Blut, Myoglobin bindet O_2 in den Muskeln, Cytochrom c wirkt als elektronenübertragender Oxidations-Reduktions-Träger in der Atmungskette, und eine ganze Anzahl von Hämoproteinen wirken als Enzyme. Wie der Name andeutet, bestehen Hämoproteine aus Polypeptidketten und Hämgruppen, z. B. Protohäm IX



in Myoglobin und Hämoglobin. In den dreidimensionalen Molekülstrukturen sind die Hämgruppen durch kovalente oder koordinative Bindungen und schwächere Wechselwirkungen mit den Polypeptidketten in spezifischen Positionen festgehalten. Die biologischen Funktionen der Hämoproteine stehen in engem Zusammenhang mit der Reaktivität der Hämgruppen, die im allgemeinen einen wichtigen Teil des aktiven Zentrums in diesen Molekülen bilden. Deshalb ist es von besonderem Interesse, daß mit NMR-Messungen genaue Daten über die elektronischen Zustände in den Hämgruppen und über die Proteinstrukturen in der Umgebung des Häms ermittelt werden können.

In unseren Experimenten wurden die Protonenresonanzspektren der Proteine bei 220 Megahertz beobachtet. Die Messungen wurden in wäßriger Lösung durchgeführt, wobei die Temperatur im Bereich 5 bis 40 °C variiert wurde.

Die NMR-Spektren von Proteinen sind dadurch gekennzeichnet, daß entsprechend der großen Zahl der in diesen Molekülen vorliegenden Protonen sehr viele Resonanzen auftreten, die sich im Spektralbereich, in dem die Resonanzen der individuellen Aminosäuren auftreten (etwa 0,5 bis 10 ppm von den internen Referenzen TMS oder DSS), gegenseitig stark überlappen. Andererseits können außerhalb dieses Spektralbereiches einzelne gut aufgelöste Resonanzen auftreten. In Hämoproteinen ist dies auf Ringstromeffekte in der Umgebung der Hämgruppe und der aromatischen Aminosäuren oder auf Wechselwirkungen mit den ungepaarten Elektronen in paramagnetischen Hämgruppen zurückzuführen. Diese zwei Mechanismen können im allgemeinen aufgrund der Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums unterschieden werden[1].

[1] K. WÜTHRICH, R. G. SHULMAN und J. PEISACH, *Proc. Nat. Acad. Sci.* US *60* (1968) 373.

Ringstromverschiebungen sind darauf zurückzuführen, daß durch das von außen angelegte Magnetfeld in den aromatischen Ringen ein lokales Magnetfeld induziert wird. Protonen in der Umgebung der aromatischen Ringe sind zusätzlich zum äußeren Magnetfeld diesem lokalen Ringstromfeld ausgesetzt. Die resultierenden Verschiebungen der Resonanzen sind durch die relativen Positionen der beobachteten Protonen und des aromatischen Ringes bestimmt, wobei Variationen der Atomkoordinaten von etwa 0,2 Å bereits gut beobachtbare Veränderungen im NMR-Spektrum ergeben. Die Messung von Ringstromeffekten ist deshalb eine sehr empfindliche Nachweismethode für Konformationsveränderungen in Proteinmolekülen. Da Ringstromverschiebungen durch die Hämgruppen wesentlich größer sein können als die durch aromatische Aminosäuren bewirkten Effekte, kann man die im NMR-Spektrum beobachteten Strukturveränderungen in günstigen Fällen recht genau lokalisieren. Zum Beispiel konnte beim Myoglobin gezeigt werden, daß während der Sauerstoffaufnahme

$$Mb^{II} + O_2 \rightleftharpoons Mb^{II}O_2$$

Veränderungen der Molekülstruktur in der Nähe der Hämgruppe auftreten[2].

Die Verschiebung von Protonenresonanzen durch ungepaarte Elektronen wurde an einer Reihe von *low-spin*-Eisen(III)-Hämverbindungen (Fe^{3+}, $S = ½$), die alle paramagnetisch sind, besonders eingehend untersucht. Die in ungewöhnlichen Positionen auftretenden Resonanzen konnten den Hämgruppen und den axialen Liganden des Hämeisens zugeordnet werden. Diese Protonen sind vor allem durch Fermi-Kontaktwechselwirkungen mit dem vom Eisen in das π-Bindungs-System des Porphyrinringes delokalisierten ungepaarten Elektron gekoppelt[1,3]. Die resultierenden Verschiebungen der Protonenresonanzen sind den Spindichten auf den den beobachteten Protonen benachbarten Kohlenstoffatomen des Porphyrinringes proportional. Zum Beispiel kann durch Beobachtung der Ringmethylresonanzen (a) die Spindichte an den Positionen 1, 3, 5 und 8 (siehe Formel) und durch Beobachtung der Mesoprotonen (b) die Spindichte an den Mesopositionen gemessen werden. Aus diesen Meßwerten wird die Spindichteverteilung zwischen dem Eisen und dem Porphyrinring und die Symmetrie der elektronischen Wellenfunktionen in der Hämgruppe berechnet. Aus dem Vergleich einer größeren Serie von Hämoproteinen und isolierten Eisen-Porphyrin-Komplexen konnten eine Reihe von empirischen Beziehungen zwischen Spindichteverteilung in den Hämgruppen und den biologischen Funktionen der Moleküle hergeleitet werden.

Durch Messung von Ringstromeffekten und paramagnetischen Wechselwirkungen wurden die Molekülstrukturen im Cytochrom c und im Hämoglobin untersucht. Einkristallröntgenuntersuchungen von oxidiertem Cytochrom c hatten gezeigt, daß eine axiale Position des Hämeisens durch einen Histidylrest der Polypeptidkette besetzt ist. Chemische und UV-spektroskopische Untersuchungen wiesen darauf hin, daß der zweite axiale Ligand ebenfalls ein Aminosäurerest sein muß, der sich durch ein Stickstoff- oder Schwefelatom mit dem Hämeisen verbinden kann. Die NMR-Untersuchungen zeigten nun, daß der 6. Ligand sowohl im oxidierten wie im reduzierten Cytochrom c eine Methylgruppe aufweist und demnach Methionin sein muß[4]. Weitere Versuche ergaben, daß während der Redoxreaktion des Cytochroms c

[2] R. G. SHULMAN, S. OGAWA, K. WÜTHRICH, T. YAMANE, J. PEISACH und W. E. BLUMBERG, *Science 165* (1969) 251.

[3] K. WÜTHRICH, *Structure and Bonding*, Vol. VIII, Verlag Springer, Berlin 1970.

[4] K. WÜTHRICH, *Proc. Nat. Acad. Sci.* US *63* (1969) 1071.

$$\text{Cyt } c^{III} + e^- \rightleftharpoons \text{Cyt } c^{II}$$

kein Austausch der axialen Liganden eintritt, wie dies von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden war. Im Hämoglobin wurden die bei der Sauerstoffaufnahme

$$Hb^{II} \overset{4\,O_2}{\rightleftharpoons} Hb^{II}(O_2)_4$$

auftretenden Veränderungen der Molekülstruktur untersucht, und es konnten einige neue Aspekte der Kooperativität der Verbindungsbildung von Hämoglobin mit O_2 aufgezeigt werden[2].

Die Weiterführung der NMR-Untersuchungen verspricht weitere Beiträge zur Aufklärung von Struktur-Funktionsbeziehungen in Hämoproteinen. Vor allem die Ergänzung der Protonenresonanzmessungen durch Beobachtung der ^{14}N-Resonanzen der Hämgruppen und der axialen Liganden des Hämeisens wird von besonderem Interesse sein. *Autoreferat*

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

18. Juni 1970

Dr. R. Matejec (Wissenschaftliches Laboratorium, Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), *Redoxkatalyse als Ursache für photographische Superadditivitätseffekte*

Einige der photographisch wichtigen Prozesse sind Redoxprozesse (photographische Entwicklung, Bleichung des entwickelten Silbers, Fading des latenten Bildes). Die superadditive Beschleunigung dieser Vorgänge durch Fremdstoffe wird unter einheitlichem Gesichtspunkt als Redoxkatalyse gedeutet.

Nach einer kurzen Einführung in die Grundlagen der Elektrodentheorie der photographischen Entwicklung wird der Mechanismus einer Redoxkatalyse anhand der photographischen Entwicklung diskutiert. Der reaktionskinetische Engpaß der Entwicklungsreaktion kann durch den Elektronendurchtritt an der Phasengrenze Silberkeim/Entwicklerlösung (reaktionsbegrenzter Prozeß) oder aber durch die Zuwanderung an Red-Form des Entwicklers zum Keim (diffusionsbegrenzter Prozeß) bedingt sein. In beiden Fällen kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch einen umladbaren Hilfskatalysator, dessen Umladungs-Normalpotential in der Nähe des sich am Silberkeim einstellenden Mischpotentials liegt, superadditiv beschleunigt werden. Besonders übersichtlich liegen die Verhältnisse bei der physikalischen Entwicklung, wo das Silberteilchen bei reaktionsbegrenztem Prozeß proportional zu t^3 und bei diffusionsbegrenztem Prozeß proportional zu $t^{3/2}$ anwächst (t = Entwicklungszeit). Aus der experimentell ermittelten Zeitfunktion der physikalischen Entwicklung kann zwischen reaktionsbegrenztem und diffusionsbegrenztem Prozeß unterschieden und die superadditiv wirkende Redoxkatalyse bei dem einen oder anderen Reaktionstyp studiert werden.

Ausführlicher siehe bei E. Günther und R. Matejec, *Photogr. Korresp. 104* (1968) 205–11. *Autoreferat*

Kolloquium des Theodor-Kocher-Instituts der Universität Bern

18. Juni 1970

PD Dr. R. Grauer (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), *Das Periodensystem der Elemente – Entwicklungsgeschichte und Auswirkungen*

Die Voraussetzungen zur Formulierung des Periodensystems sind

- ein eindeutiger Elementbegriff (Boyle, Lavoisier),
- eine Atomtheorie, die den Atomen eine Masse als Fundamentaleigenschaft zuschreibt (Dalton, 1803),
- die Kenntnis des Gesetzes der multiplen und konstanten Proportionen (Richter, Dalton, Berzelius),
- die Kenntnis einer hinreichenden Anzahl von Elementen.

Um 1820, nachdem Berzelius seine erste Atomgewichtstabelle veröffentlicht hatte, wären diese Voraussetzungen weitgehend erfüllt gewesen. Die Berzeliussche Tabelle wies allerdings noch gravierende Mängel auf: neben Atomgewichten enthielt sie zum Teil Äquivalentgewichte und ganzzahlige Vielfache der heutigen Atomgewichte. Eine Korrektur der falschen Werte wäre aufgrund des Gay-Lussacschen Volumengesetzes (1808) mit der Interpretation von Avogadro (1811) sowie mit Hilfe der Regel von Dulong und Petit (1819) möglich gewesen. Berzelius konnte sich leider der Avogadroschen Hypothese, wonach gleiche Gasvolumina bei gleichen äußeren Bedingungen die gleiche Anzahl von Atomen *oder* Molekeln enthalten sollen, nicht anschließen. Er anerkennt die Gültigkeit des Gay-Lussacschen Gesetzes nur für elementare Gase, die nach seiner Ansicht einatomig sind. Noch weniger konnte sich der peinlich exakte Chemiker Berzelius entschließen, seine Atomgewichte aufgrund der nicht streng gültigen Regel von Dulong und Petit zu korrigieren. Mit seiner autoritären Haltung hat Berzelius somit eine Ordnung der Elemente nach ihrer chemischen Analogie und nach steigendem Atomgewicht um Jahrzehnte hinausgezögert.

Bis etwa 1850 mußte man sich somit darauf beschränken, die Elemente nach ihrer chemischen Analogie zu ordnen: Döbereiner (Triaden, 1817, 1829), Pettenkofer (homologe Reihen, 1850), Odling (1857). Zu Tabellen, die zwar die chemische Analogie, aber nicht die Periodizität der Elemente erkennen lassen, gelangten auch einige Amerikaner[1].

1858 – zehn Jahre nach dem Tod von Berzelius – konnte Cannizzaro überzeugend darlegen, daß alle Widersprüche und Schwierigkeiten in den verschiedenen Atomgewichtstabellen dahinfallen, wenn die Berzeliussche Interpretation des Gay-Lussacschen Gesetzes durch die allgemeinere Hypothese Avogadros ersetzt wird. Nach dem Chemikerkongreß in Karlsruhe (1860) begann sich diese Ansicht allgemein durchzusetzen, und somit standen endlich einheitliche und richtige Atomgewichte zur Verfügung. Basierend auf den «neuen» Atomgewichten ordnet Newlands die Elemente nach ihrer chemischen Analogie in sieben Oktaven ein, die ihrerseits nach steigendem Atomgewicht geordnet werden. Die Periodizität der Elemente wird dabei erstmals klar erkenntlich, wenn auch die Einordnung in Oktaven viel zu starr ist. Die etwa gleichzeitig entstandene erste Tabelle von Lothar Meyer weist ebenfalls noch grundlegende Mängel auf; z.B. konnte die 3. Gruppe nicht eingeordnet werden.

Lothar Meyer und Dimitri Mendelejev gelangten 1869/70 unabhängig voneinander zu ähnlichen Vorstellungen. Ihre grundlegende Erkenntnis bestand darin, daß man zu einer natürlichen Anordnung der Elemente gelangt, wenn man sie nach steigendem Atomgewicht ordnet und sie gleichzeitig nach ihrer chemischen Analogie zu Gruppen zusammenfaßt. Es wird nicht, wie dies noch bei Newlands der Fall ist, ein bestimmtes Schema von vornherein vorgeschrieben.

Meyer hat als Erster den Zusammenhang zwischen der Periodizität der Atomvolumina und dem Periodensystem erkannt. Im ganzen scheint jedoch Mendelejev die Tragweite seiner Erkenntnisse besser einzusehen als Meyer: er konnte die Eigenschaften noch unentdeckter Elemente präzis voraussagen, und er erkannte vor allem den Zusammenhang zwischen der maximal möglichen Wertigkeit eines Elementes und seiner Stellung im Periodensystem. Meyer, als Organiker ein Anhänger der Lehre von der konstanten Valenz, folgte dieser wesentlichen Einsicht erst später.

Die Zeit um 1870 dürfte für die Formulierung des Periodensystems optimal gewesen sein: einmal war der hemmende Einfluß von Berzelius nicht mehr vorhanden, anderseits waren

[1] G. B. Kauffmann, *J. Chem. Educat. 46* (1969) 128.

die meisten Seltenen Erden noch unbekannt, deren Einordnung in das bestehende System später beträchtliche Schwierigkeiten bereitete.

Die direkten Auswirkungen des Periodensystems auf die Chemie der damaligen Zeit waren eher bescheiden, denn damals erlebte die noch mit wenigen Elementen betriebene organische Chemie als Folge der Kekuléschen Valenzlehre einen ersten Höhepunkt. Das Periodensystem führte zwar zu einer Präzisierung des Wertigkeitsbegriffs und zur Entdeckung einiger neuer Elemente, im übrigen war es eine systematische Zusammenstellung bekannter Tatsachen. Zu seiner großen Bedeutung gelangt das Periodensystem erst im Zusammenhang mit der modernen Atomtheorie.

Literatur: J. W. VAN SPRONSEN, *The Periodic System of Chemical Elements* (1969); besprochen in *Chimia 24* (1970) 87.

Autoreferat

Chemische Gesellschaft Freiburg

23. Juni 1970

Prof. Dr. TH. FÖRSTER (Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart), *Neuere Entwicklungen in der Photochemie organischer Verbindungen*

Photochemische Reaktionen sind Reaktionen aus angeregten Elektronenzuständen der absorbierenden Moleküle. Innerhalb der sogenannten Desaktivierungskaskade werden im allgemeinen folgende angeregte Zustände durchlaufen: heißer, eventuell höherer angeregter Singulett S_1^v, thermisch äquilibrierter niedrigster angeregter Singulett S_1, thermisch äquilibrierter niedrigster Triplett T_1. In besonderen Fällen sind auch Reaktionen aus dem heißen Grundzustand S_0^v möglich. Die Reaktionsumsätze aus diesen Zuständen ergeben sich aus deren Lebensdauer und ihrer durch die Elektronenstruktur bedingten Reaktionsfähigkeit. Die Identifizierung des vorzugsweise reagierenden Zustandes ist durch konventionelle und Laser-Blitzspektroskopie sowie auch durch andere Methoden, bei Triplettzuständen insbesondere durch Sensibilisierung oder Desensibilisierung möglich.

Ein aktuelles Problem ergibt sich daraus, daß Photoreaktionen, obwohl sie in einem angeregten Elektronenzustand beginnen, in den meisten Fällen direkt zum elektronenunangeregten Produkt führen. Aus der Untersuchung der Abweichungen von diesem Verhalten sollten Aufschlüsse über den Mechanismus der dabei stattfindenden strahlungslosen Desaktivierungsprozesse zu gewinnen sein. *Autoreferat*

Chronik

Universität Basel. Dr. MAX LÜDIN wurde zum Vorsteher des Gerichtlich-medizinischen Instituts und gleichzeitig zum außerordentlichen Professor ernannt. Zu einem Forschungsgruppenleiter und Instituts-Spezialarzt der Abteilung Pharmakologie des Biozentrums wurde PD Dr. HANS THÖNEN ernannt. Auch er erhielt Titel und Rechte eines außerordentlichen Professors.

Universität Bern. Es wurden ernannt: PD Dr. HANS RIEDWYL zum vollamtlichen Extraordinarius *ad personam* für angewandte mathematische Statistik, und Lektor Dr. RUDOLF HÜSSER zum Honorarprofessor mit einem Lehrauftrag für Datenverarbeitung und numerische Mathematik.

Universität Genf. Der Genfer Staatsrat hat Dr. CHRISTIAN K. JØRGENSEN zum Ordinarius für Chemie ernannt und Dr. JEAN-PIERRE BARGETZI, Professor in Neuenburg, zum ordentlichen Professor für Biochemie.

Universität Lausanne. Der Staatsrat des Kantons Waadt hat JEAN-JACQUES LÖFFEL zum außerordentlichen Professor für theoretische Physik ernannt. Professor LÖFFEL befaßt sich hauptsächlich mit Physik der Elementarteilchen.

Universität Neuenburg. Die Universität hat Dr. JOSÉ FERNANDEZ zum außerordentlichen Professor für Chemie ernannt. Professor FERNANDEZ leitet das neue Labor für Betriebshygiene des Kantons Neuenburg.

Universität Zürich. PD Dr. HANSRUEDY RAMSEIER wurde zum Assistenzprofessor für Immunologie gewählt.

Föderation Europäischer Chemischer Gesellschaften gegründet. In Prag wurde am 3. Juli 1970 eine «Föderation Europäischer Chemischer Gesellschaften» gegründet. Der Föderation gehören die chemischen Gesellschaften der folgenden europäischen Länder an: Belgien, Deutschland, Frankreich, Großbritannien, Irland, Italien, Jugoslawien, Niederlande, Österreich, Polen, Schweiz, Tschechoslowakei, Türkei, Ungarn. Weitere chemische Gesellschaften werden sich anschließen. Bei Wahrung der Autonomie der einzelnen Gesellschaften wird die Föderation in europäischem Rahmen die Ziele der nationalen Gesellschaften verfolgen, sich für intensiveren Gedankenaustausch und gegenseitige Information und Anerkennung der Leistungen europäischer Chemiker für die Weltchemie einsetzen und dabei natürlich auch mit den Gesellschaften anderer Kontinente zusammenarbeiten.

«Schweizer Jugend forscht» wird Stiftung. Die Institution «Schweizer Jugend forscht», bekannt durch ihre wissenschaftlichen Jugendwettbewerbe, die im Jahre 1966 vom Verlagshaus Ringier in Zofingen und vom Schweizerischen Drogistenverband ins Leben gerufen wurde, ist in eine öffentlich-rechtliche Stiftung umgewandelt worden, die unter der Aufsicht des Eidgenössischen Departements des Innern steht.

Informationen

Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen (SVCC). Die diesjährige Herbsttagung des SVCC findet am 9. September statt. Das Programm sieht einen Vortrag von Dr. E. BRUNNSCHWEILER über «Farbstoffe, vom Hersteller und Verbraucher her gesehen» sowie eine Besichtigung der Papierfabrik Perlen vor. Das detaillierte Programm ist erhältlich beim Sekretariat des SVCC, Postfach 1055, 4002 Basel.

Tagung über «Operations Research». Die Deutsche Gesellschaft für Unternehmensforschung (DGU) und die Schweizerische Vereinigung für Operations Research (SVOR) veranstalten vom 23. bis 25. September 1970 in den Räumlichkeiten der ETH in Zürich eine gemeinsame Tagung, an der hauptsächlich die folgenden Themen behandelt werden sollen: Operations Research in der langfristigen Planung; Operations

Research in der Verwaltung und den öffentlichen Diensten; Operations Research in der Wirtschaft und Industrie. Außerdem ist vorgesehen, über neuere theoretische Entwicklungen in Operations Research zu berichten. Anfragen betreffend das wissenschaftliche Programm sind an Prof. Dr. F. WEINBERG, Clausiusstraße 55, 8006 Zürich, zu richten, und Anfragen betreffend die Organisation an PD Dr. K. BAUKNECHT, Sumatrastraße 30, 8006 Zürich.

Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft. Die diesjährige Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft findet wie üblich im Rahmen der Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft vom 16. bis 18. Oktober 1970 in Basel statt.

European Meeting on Medical Chemistry. Die Société Chimique de Belgique und die Société Française de Chimie Thérapeutique veranstalten in Zusammenarbeit mit der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft, der Koninklijke Nederlandse Chemischen Vereinigung, der Società Italiana di Scienze Farmaceutiche, der Society for Drug Research und der Vlaamse Chemischen Vereinigung vom 14. bis 17. September 1970 in Brüssel (Belgien) das VI. European Meeting on Medical Chemistry. Näheres ist zu erfahren beim Secrétariat Général du Symposium, Square Marie-Louise 49, B-1040 Brüssel.

5. «macro-Plastic». Vom 29. Oktober bis 5. November 1970 wird in den Messehallen in Utrecht die 5. Internationale Kunststoff- und Gummimesse «macro-Plastic» abgehalten. Es handelt sich dabei um eine rein technische Fachmesse für die kunststoff- und gummiverarbeitende Industrie, die sich zu einer internationalen Veranstaltung von Weltgeltung entwickelt hat. Auskunft erteilt die Königlich-Niederländische Messe, Jaarbeursplein, Utrecht (Niederlande).

Muba-Messekalender 1971. Für das nächste Jahr finden u. a. die folgenden Veranstaltungen in den Räumlichkeiten der Basler Mustermesse statt: 9. bis 13. März: INEL 71, 5. Internationale Fachmesse für Industrielle Elektronik. – 9. bis 13. März: Medex 71, 1. Internationale Fachmesse und Fachtagungen für medizinische Elektronik und Bioengineering. – 17. bis 27. April: Schweizer Mustermesse. – 8. bis 12. Juni: Pro Aqua – Pro Vita, Internationale Fachmesse für Gesundheitstechnik, Wasser – Abwasser – Müll – Luft – Lärm. – 13. bis 18. September: ILMAC 71, 5. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie. – 2. bis 5. Oktober: Ipharmex, 2. Internationale Apotheker-Fachmesse.

Pro Aqua wird Pro Aqua – Pro Vita. Für die nächste Pro Aqua, die vom 8. bis 12. Juni 1971 in Basel stattfindet, ist auch das hochaktuelle Gebiet der Lärmbekämpfung miteinbezogen worden. Die Bezeichnung der Fachmesse wurde daher in Pro Aqua – Pro Vita, Internationale Fachmesse für Gesundheitstechnik – Wasser, Abwasser, Müll, Luft, Lärm, abgeändert. Auch diese 5. Veranstaltung wird von Fachtagungen begleitet sein. Anmeldeschluß für Aussteller ist der 30. September 1970. Für nähere Auskunft wende man sich an das Sekretariat «Pro Aqua – Pro Vita», Postfach, 4000 Basel 21.

Unlikely Photography. The Institute of Contemporary Arts in London is planning an international exhibition entiteled «Unlikely Photography», to be held in spring 1971. The Exposition will consist of material falling into three main categories: 1. New methods of illustrating phenomena emerging from, or using, photographic techniques, e.g. photographs of heat, sounds, smells and other sensations and phenomena which are invisible to the naked eye. – 2. Photographic misrepresentations and distortions, e.g. photographs which show things that don't exist or which contradict the truth in a meaningful way. – 3. Three dimensional photography such as holography, demonstrations and equipment. The topics for «Unlikely Photography» includes among others microphotography, photomacrography, macrophotography, photomicrography, electron micrography, stereoscan electron micrography, X-ographs, false-colour processes, infrared photography, ultraviolet photography, radiography, holography, ultrasonic holography, thermography, nuclear track photography, bubble chamber photography, extreme wide-angle photography, time-lapse photography, highspeed photography, space photography, aerial photography, image enhancement techniques, underwater photography, colour schlieren photography, nontopographical photogrammetry, chrono-cyclegraphs and stroboscopic photography. – The ICA invites contributions and welcomes suggestions from professional and amateur photographers throughout the world who can contribute works to fit into the categories listed. Request for further informations should be addressed to «Unlikely Photography», Institute of Contemporary Arts Ltd., Nash House, 12 Carlton House Terrace, London, S. W. 1.

3. Internationaler Kongreß für Chemie heterozyklischer Verbindungen. Vom 23. bis 27. August 1971 findet in Sendai (Japan) der 3. Internationale Kongreß für Chemie heterozyklischer Verbindungen statt, unter dem Patronat der International Society of Heterocyclic Chemistry, The Pharmaceutical Society of Japan und The Society of Sytnhetic Organic Chemistry, Japan. Unter den zehn eingeladenen Referenten für die Hauptvorträge befindet sich auch Professor A. ESCHENMOSER, ETH Zürich. Kurzvorträge können bis zum 1. März 1971 angemeldet werden bei Dr. EDWARD F. ELSLAGER, Research Laboratories, Parke, Davis & Co., 2800 Plymouth Road, Ann Arbor (Michigan) 48106, U.S.A. Für Teilnehmer aus Europa und ihre Familien soll ein Gruppenflug organisiert werden, mit Abflug am 20. August 1971, und je einem dreitägigen Aufenthalt in Hongkong und Bangkok auf dem Rückflug. Die Kosten dafür belaufen sich auf etwa 3800 Franken. Wer sich für diesen Gruppenflug interessiert, sollte seine provisorische Anmeldung bis zum 1. September 1970 senden an: Dr. RUDOLF BALSIGER, Heckenweg 8, Bern, wo auch Näheres darüber zu erfahren ist.

8. Internationaler Aerosolkongreß. Vom 12. bis 14. Oktober 1971 wird im internationalen Kongreßzentrum RAI in Amsterdam der 8. Internationale Aerosolkongreß stattfinden. Die Adresse des Kongreß-Sekretariats lautet: Organisatie Bureau Amsterdam N.V., Europaplein 12, Postbus 7205, Amsterdam (Niederlande).

KEM-TEX 2. In den Tagen vom 1. bis 5. November 1971 wird im Bella Centret in Kopenhagen die zweite internationale Messe für chemisch-technische Verfahrensausrüstung, KEM-TEX 2, abgehalten werden. Vom 2. bis 4. November veranstalten die Verbände der Chemie-Ingenieure der vier nordischen Länder den ersten skandinavischen chemisch-technischen Kongreß, der gleichzeitig als die 108. Veranstaltung unter dem Zentralverband der Europäischen Chemie-Ingenieure registriert wird. Er ist dem Thema «die Entwicklung in der chemischen Industrie mit besonderem Gewicht auf die Bekämpfung der Wasser- und Luftverschmutzung» gewidmet. Das gleiche Thema behandelt auch eine besondere Abteilung in der Ausstellung. Nähere Einzelheiten sind zu erfahren beim General Secretary of the Exhibition: PREBEN BRANDT, Bella Centret, Hvidkildevej 64, DK-2400 Copenhagen NV (Dänemark).

Strahlentechnische Informationen. Die INRESCOR, Aktiengesellschaft für industrielle Forschung und Strahlennutzung in Schwerzenbach, gibt in zwangloser Folge ein Mitteilungsblatt, die *Strahlentechnischen Informationen*, heraus, das über die Anwendung von Strahlung in der Industrie sowie über die Tätigkeit der INRESCOR auf diesem Gebiet orientieren soll. Das soeben erschienene Heft 5 dieser Mitteilungen ist dem Thema «Die Bestrahlung von Lebensmitteln, Futtermitteln, Arzneimitteln und medizinischen Bedarfsartikeln» gewidmet. Interessierten Firmen werden die «Strahlentechnischen Informationen» kostenlos zugestellt. Die Adresse lautet: INRESCOR, AG für industrielle Forschung und Strahlennutzung, 8603 Schwerzenbach, Tel. 051 85 31 11.

Environmental Pollution. Im Juli dieses Jahres ist im Verlag Elsevier das erste Heft einer neuen internationalen Zeitschrift zum Thema der biologischen Auswirkungen der Verschmutzung mit Einschluß wissenschaftlicher Arbeiten über ökologische Folgen von Verschmutzungen aller Art und deren Kontrolle erschienen. Als Herausgeber zeichnet K. MELLANBY, Huntingdon (England). Die Zeitschrift erscheint quartalsweise und kostet pro Jahr (etwa 320 Seiten) £ 6 10 s. Prospekte und Probenummern sind anzufordern bei: Elsevier Publishing Company Ltd., Ripple Road, Barking (Essex, England).

Jahresbericht 1969 der EMPA *St. Gallen.* Der Jahresbericht 1969 der EMPA-C St. Gallen ist als Vervielfältigungsdruck erschienen und soll darlegen, in welcher Richtung die Tätigkeit des Instituts geht, welche Probleme aufgegriffen und behandelt worden sind und zu welchen Zielen die Entwicklung der Prüfmethodik geführt hat. Die EMPA steht aber auch bewußt im Dienste der Information, sei es durch Dokumentation, Publikationen, Tagungen und Referate. Wer den Jahresbericht zu erhalten wünscht, wende sich an den Direktor, Prof. Dr. P. FINK, EMPA, Unterstraße 11, 9001 St. Gallen, Tel. 071 22 74 14.

Literaturpreis Chemie. Der Fonds der Chemischen Industrie zur Förderung von Forschung, Wissenschaft und Lehre in der Bundesrepublik Deutschland hat einen «Literaturpreis» gestiftet, der mit 10 000 DM dotiert ist. Er soll für Bücher verliehen werden, die besonders für den Unterricht und die Fortbildung in Chemie in den Schulen und Hochschulen sowie für Fachleute und Laien im Berufsleben geeignet sind. Ausschlaggebend für diese Stiftung war die Tatsache, daß das Angebot an Lehrbüchern und Monographien in englischer Sprache viel reichhaltiger ist als das deutsche. Das betrifft auch anderes Unterrichtsmaterial, wie Modelle, Experimentierkästen, Filme usw. Auffallend ist dabei, daß sich neben bedeutenden Wissenschaftern auch viele junge Autoren betätigen, die aus eigener Initiative versuchen, sich auf diesem Wege einen Namen zu machen. Um die Leistungen jüngerer Autoren hervorzuheben und einen finanziellen Anreiz zu schaffen, hat sich das Kuratorium des Fonds der Chemischen Industrie entschlossen, diesen Preis zu schaffen. Er wird 1970 erstmals verliehen. Anfragen und Vorschläge sind zu richten an die Geschäftsführung des Fonds der Chemischen Industrie, Karlstraße 21, D-6 Frankfurt am Main.

Neues Forschungszentrum für Agrarchemie der J. R. Geigy AG. In St-Aubin im Kanton Freiburg ist kürzlich ein neues Forschungszentrum für Agrarchemie der Firma J. R. Geigy AG, Basel, offiziell eingeweiht worden. Die permanente Belegschaft des Betriebes umfaßt zur Zeit 110 Personen, davon rund 60 in Forschung und Entwicklung und 50 für den Gutsbetrieb.

Neues Forschungszentrum der Sandoz AG in Wien. Das mit einem Kostenaufwand von 830 Millionen Schilling erbaute Wiener Forschungszentrum der Sandoz AG, Basel, wurde offiziell eröffnet. Es bildet einen weiteren Schritt des Konzerns auf dem Wege zur Dezentralisation der Forschung, der mit der Errichtung des Forschungszentrums Hanover in New Jersey der Sandoz-Wander Incorporation begonnen wurde. Das Institut ist losgelöst von jeder Produktion und soll dem Kampf gegen Infektionskrankheiten bei Mensch und Tier dienen. Gleichzeitig will man die Tierernährung in den Kreis der zielgerichteten Forschung einbeziehen.

Neue CIBA*-Produktionsstätte in Kanada.* Wie die CIBA bekanntgab, wird sie demnächst mit dem Bau einer neuen Produktionsstätte für Harnstoff-Formaldehyd-Harz beginnen. Die Fabrikationsanlage wird auf einem kürzlich von der kanadischen Tochtergesellschaft der CIBA in Chatham (New Brunswick) erworbenen Gelände errichtet, weil sich dort eine große holzverarbeitende Industrie ansiedelt. In dieser Anlage, deren Baukosten auf 2 Millionen kanadische Dollar veranschlagt worden sind, wird Formaldehyd durch Oxydation von Methylalkohol gewonnen, um darauf mit Harnstoff kondensiert zu werden. Die Harze finden in großem Umfang als Bindemittel vor allem bei der Herstellung von Spanplatten und Sperrholz Verwendung. Der Betrieb soll im März 1971 aufgenommen werden.

Fusion CIBA *und Geigy beantragt.* Die Verwaltungsräte der CIBA AG und der J. R. Geigy AG in Basel haben beschlossen, den Aktionären die Fusion der beiden Unternehmen zu beantragen. Die Vereinbarung beruht auf dem Prinzip der Gleichberechtigung beider Gesellschaften, wobei mit Rücksicht auf die Kosten die CIBA AG unter Änderung ihres Namens in Ciba-Geigy AG rechtlich als Übernehmende und die J. R. Geigy AG als übernommene Firma auftreten werden. Die Aktionäre der beiden Gesellschaften sollen zu außerordentlichen Generalversammlungen im Herbst 1970 einberufen werden.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Symposium über Biopolymere

50 Jahre Schweizerischer Chemiker-Verband

Wer sich nachträglich noch für das Symposium über «Biopolymere» (26. bis 28. August 1970 in Bern) oder die Jubiläumsfeier des Verbandes (28./29. August 1970 in Bern) anmelden möchte, ist gebeten, sich an die Geschäftsstelle des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, Falkenstraße 12, 8008 Zürich, Tel. 051 32 90 69, zu wenden. Die Programme können ebenfalls dort angefordert oder im Juniheft der *Chimia*, Seite 227 und 228, nachgesehen werden. Es sei noch speziell darauf hingewiesen, daß Studenten die Teilnehmerkarte zum Besuch der Symposiumsvorträge kostenlos beziehen können.

Neue Mitglieder

Frau Miroslawa Eichenberger, dipl. Chem., Rosenbergstraße 68, 8304 Wallisellen

Angelico Della Casa, digl. Naturwissenschafter ETH, Regensbergstraße 143, 8050 Zürich

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Mai 1970, verglichen mit Mai des Vorjahres, folgende Ausfuhren / Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapitel	Export Mai 1970	Export Total Jan. bis Mai 1970	Export Mai 1969	Export Total Jan. bis Mai 1969	Import Mai 1970	Import Total Jan. bis Mai 1970	Import Mai 1969	Import Total Jan. bis Mai 1969
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	5122	26578	5432	27932	21151	105317	20121	94702
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	118176	700548	105639	594043	89667	443877	71552	337348
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	63838	353705	65605	340204	15372	82062	14358	70585
Chemische Düngemittel	*31a*	13	104	68	888	5500	22773	5885	21765
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	68709	383685	70693	350333	19057	92166	15059	71410
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	16831	88973	17705	82680	8977	51095	8431	38808
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	8239	46377	8547	39768	5922	31698	6057	28301
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	1369	4782	775	3885	2176	12003	2379	11072
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	286	3665	525	1602	547	2460	580	2685
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	*37c*	103	579	54	280	784	4342	969	3386
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	48845	216808	26739	173464	15408	77833	10833	61352
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	21730	112145	19882	97879	43104	236837	40893	188982
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div. *e*	5396	26603	5493	24195	15572	89050	18936	83042
Total		358657	1964552	327157	1737153	243237	1251513	216053	1013438
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+ 9,6	+ 13,1	+ 9,9	+ 20,1	+ 12,6	+ 23,5	+ 22,7	+ 19,3

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* 1502.10, 1503.10, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. – *17* 1702.18. – *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, 2707.32, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Schweizerische Gesamtausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Monat Mai 1970, kumulativ für Januar bis Mai 1970, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	Mai 1970	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Mai 1970	Mai 1969	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Mai 1969
Maschinen und Apparate	380 899	22,2	1 931 858	374 579	23,1	1 680 387
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	109 374	6,4	518 974	111 850	6,9	491 286
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	74 990	4,4	375 172	65 565	4,1	312 258
Diverse Fahrzeuge	10 688	0,6	69 543	8 085	0,5	48 956
Diverse Metalle	117 465	6,9	562 293	99 226	6,1	477 808
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	59 213	3,5	276 289	65 920	4,1	366 348
Uhren	217 289	12,7	980 867	205 888	12,7	897 260
Chemische Erzeugnisse	**358 657**	**20,9**	**1 964 552**	**327 157**	**20,2**	**1 737 153**
Textilien (ohne Position 5910.01)	140 986	8,2	779 767	141 367	8,7	726 069
Übrige Warengruppen	242 454	14,2	1 203 708	219 473	13,6	1 005 153
Total	1 712 015	100,0	8 663 023	1 619 110	100,0	7 742 678
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 5,7		+ 11,9	+ 15,9		+ 15,5

Schweizerische Gesamteinfuhr

Warengruppen	Mai 1970	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Mai 1970	Mai 1969	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Mai 1969
Maschinen und Apparate	229 467	10,7	1 255 443	190 404	10,4	854 944
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	116 477	5,4	601 194	104 243	5,7	468 194
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	55 307	2,6	258 053	45 870	2,5	200 093
Diverse Fahrzeuge	224 022	10,5	1 105 112	170 210	9,3	834 668
Diverse Metalle	305 215	14,2	1 588 788	197 449	10,8	974 866
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	54 471	2,5	352 418	58 483	3,2	293 997
Uhren	15 317	0,7	69 091	11 613	0,6	52 582
Chemische Erzeugnisse	**243 237**	**11,3**	**1 251 513**	**216 053**	**11,8**	**1 013 438**
Textilien (ohne Position 5910.01)	159 663	7,5	1 005 021	162 312	8,8	859 901
Übrige Warengruppen	742 049	34,6	3 680 505	677 133	36,9	3 128 426
Total	2 145 225	100,0	11 167 138	1 833 770	100,0	8 681 109
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 17,0		+ 28,6	+ 14,0		+ 12,2

Island. Nachdem Island am 1. März 1970 Vollmitglied der EFTA geworden ist, wurden die Einfuhrzölle auf EFTA-Waren um 30% herabgesetzt. Zum Ausgleich für nichttragbare Verminderungen der staatlichen Einnahmen mußte die Verkaufssteuer auf 11% erhöht werden.

USA. Durch eine Veröffentlichung vom 4. Mai 1970 wurden bestimmte Arten der Verwendung von 50 verschiedenen Insekten- und Unkrautvertilgungsmitteln, die die amerikanische Landwirtschaft bisher bei der Erzeugung von Nahrungs- und Futtermitteln eingesetzt hat, verboten.

Sudan. Die sudanesischen Behörden haben die Verstaatlichung aller im Sudan tätigen ausländischen Unternehmen angeordnet. Alle Auslandfirmen werden ab sofort durch einheimische Sicherheitsstreitkräfte überwacht. Von diesem Erlaß sind insgesamt 35 Unternehmen betroffen.

Singapur. Die Behörden von Singapur haben das Quotensystem für die Einfuhr von Pharmazeutika aufgehoben. Die Einfuhr von Zyklamaten in jeder Form sowie von Waren, für deren Herstellung Zyklamat verwendet wurde, ist ebenfalls verboten worden.

Kolumbien. Die Außenhandelsbehörde von Kolumbien hat am 7. April 1970 das bestehende Importverbot für 23 Zollpositionen gelockert. Darunter befinden sich u. a. Farben und Farbstoffe.

Indien. Gemäß einem Beschluß der indischen Regierung wird für die wichtigsten Medikamente indischer Erzeugung ab 1. Juni 1970 eine strenge Preiskontrolle eingeführt, die im Durchschnitt eine Senkung des Abgabepreisniveaus um 30% bewirken soll.

Rwanda. Seit dem 15. Januar 1970 erheben die Behörden von Rwanda für sämtliche Einfuhren eine Dienstleistungsgebühr von mindestens 1% des *cif*-Wertes. Diese Neuregelung beruht auf der Zentralisierung der Einfuhrabfertigung.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Mises au point de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique, 19e série. Publiées sous la direction de J. A. GAUTIER et P. MALANGEAU. 208 pages. Masson, Paris 1970. Broché 80 F. – Les chapitres choisis pour ce nouveau volume comprennent l'analyse thermique différentielle; principe, applications organiques et pharmaceutiques par J. BARTOS. L'auteur présente en quelque 31 pages les principes essentiels de cette technique et l'interprétation des thermogrammes puis donne quelques applications telles que la mise au point d'un procédé de stérilisation du diacétate-16-21- de triamcinolone, l'estimation de la pureté du réserpate de méthyle, l'étude des complexes d'insertion et de certaines réactions chimiques y compris celle de décomposition. – Vient ensuite un intéressant aperçu des principes de l'absorption atomique et de ses possibilités en chimie organique et en microanalyse (19 pages) où l'on se rend compte qu'actuellement, c'est dans le domaine des oligoéléments que les applications sont les plus nombreuses mais on entrevoit des possibilités intéressantes dans celui des fonctions organiques. – L'emploi des supports souples en chromatographie sur couches minces présenté par J.-A. BERGER fait l'objet d'un exposé de 19 pages et l'aspect actuel de l'analyse des gaz est traité par M. CHAIGNEAU en 13 pages. – L'analyse des plastiques par P. BRUN et F. PELLERIN fait suite au chapitre correspondant du volume précédent; il comprend l'élaboration industrielle des macromolécules et l'analyse complète d'un plastique. Cette mise au point permet de mettre un peu d'ordre dans les techniques analytiques de ce domaine très complexe. – Les auteurs nous promettent une 3e partie sur le comportement des plastiques vis-à-vis des substances alimentaires et pharmaceutiques. *D. Monnier*

Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 8: *Bromine to Carrier Gas and Vacuum Fusion Methods.* Par F. D. SNELL et L. S. ETTRE. XVI + 737 pages. Wiley-Interscience, New York/Londres 1970. Relié 425 s. – Ce volume comprend 20 chapitres qui sont: le brome, le cadmium, la caféine, le calcium, les carbures, le carbone et un certain nombre de composés inorganiques et organiques tels que les divers carbures, le CO, CO_2, CS_2, la microanalyse des composés organiques, le CCl_4, les carbonyles, les acides carboxyliques et leurs sels et les méthodes de fusion dans le vide. – Examinons plus en détail quelques-uns d'entre eux, ainsi le chapitre concernant le brome comprend un court historique, puis les propriétés physiques et chimiques telles que: la molécularité, la densité, indice de réfraction, PE et PF, noyau de l'atome et de l'ion. La solubilité de Br_2 dans diverses solutions aqueuses en présence de KBr, de NaBr à diverses concentrations. – Les auteurs ne donnent que quelques propriétés chimiques de cet élément sans qu'on sache ce qui a guidé le choix de ceux-ci, car du point de vue analytique, il semble que les complexes du Bi (avec Ag^+, Bi^{3+}, Hg^{2+}...) jouent un rôle plus important que l'action du soufre sur Bi. – Suit un paragraphe sur la toxicité du brome et un autre sur les méthodes de préparation et les usages de cet halogène. – Viennent alors les méthodes d'analyse des impuretés (métaux lourds, Cl^-, I^-, composés organiques, sulfures, Ni. – Après le brome, on passe aux composés du brome: bromate,

bromure inorganique, les spécifications commerciales et diverses méthodes d'analyse de ces composés et des impuretés qu'ils renferment. – Sous le titre de détermination du brome, les auteurs donnent les procédés utilisés pour analyse de cet élément dans diverses substances, tant organiques qu'inorganiques. Une bibliographie de 67 articles allant semble-t-il jusqu'en 1965 termine cette partie. – Le calcium est présenté de façon assez analogue, mais plus approfondie bien que certaines méthodes de dosage de traces par électroanalyse n'aient pas retenu l'attention des auteurs. – Excellente partie, celle qui traite des acides carboxyliques et des aminoacides avec 649 références. – Ce volume qui fait appel à un grand nombre de spécialistes est fort bien fait et renferme une foule de renseignements précieux pour le chimiste analyste de l'industrie. Les auteurs auraient pu donner davantage de précisions en ce qui concerne la précision, la sélectivité et la sensibilité des méthodes proposées. De toute façon, c'est un ouvrage à recommander car il permet à un chimiste chevronné de se mettre au courant très rapidement des méthodes dont il a besoin, et de faire un choix judicieux.

D. Monnier

Physikalische Chemie. Von E. A. Moelwyn-Hughes. Bearbeitete Übersetzung von W. Jaenicke und H. Göhr. 714 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1970. Gebunden DM 59,80. – Dieses Buch ist eine Übersetzung der zweiten englischen Auflage. Sein eigenwilliger Aufbau wurde beibehalten, das Kapitel über die chemischen Elemente wurde fallengelassen und in das der Grundlagen der Quantentheorie eingearbeitet. Mit nur geringem mathematischem Aufwand werden die experimentellen Ergebnisse gedeutet. Die Darstellung beruht hauptsächlich auf den in den ersten Kapiteln vermittelten Grundlagen der kinetischen Theorie und der Statistik. Es wird gezeigt, wie man mit einfachen Ansätzen über Wechselwirkung der Teilchen und Zustandssummen Zusammenhänge, die einen großen Teil der physikalischen Chemie berühren, aufklären kann. – Bedauerlich ist, daß auch in der deutschen Übersetzung wichtige Teile der physikalischen Chemie nicht berührt werden. So fehlen Kapitel über Kernresonanz, Elektronenspinresonanz, IR- und UV-Absorptions-Spektroskopie. Auch im Kapitel Photochemie wird nicht auf die tieferen Gründe der Reaktionen eingegangen. Das Buch eignet sich hauptsächlich als Nachschlagewerk für klassische Probleme, weniger zum Studium. Der fortgeschrittene Student findet darin jedoch viele neue Aspekte, die ihm Zusammenhänge aufdecken. Für das rasche Nachschlagen wurden mehrere Verbesserungen vorgenommen. So begnügt sich das Inhaltsverzeichnis nicht nur mit einer Angabe der Kapitelüberschriften, sondern enthält auch die Untertitel. Die Liste der verwendeten Symbole, die sich nach den Empfehlungen der IUPAC richten, und die Angabe des ersten Erscheinens im Text ermöglichen es, sehr rasch ihre Bedeutung nachzuschlagen. Die Angabe weiterer Literatur am Ende jedes Kapitels führt den Leser zur tieferen Behandlung der aufgegriffenen Themen.

K. Seibold

Chemische Spektralanalyse. Von W. Rollwagen. Seith / Ruthardt, Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, Band I. 6. Auflage. XII + 185 Seiten. Verlag Springer, Berlin 1970. Gebunden DM 48,–. – Wie die vorangegangenen fünf Auflagen gezeigt haben, besteht nach wie vor ein bedeutendes Interesse für die lichtoptische Emissionsspektralanalyse. Die vorliegende sechste und ergänzte Auflage stellt wiederum ein äußerst wertvolles Einführungswerk in die Spektralanalyse dar. Der Hauptakzent des Buches liegt auf dem Gebiet der Spektrenerzeugung und deren photographischen Auswertung, wobei sowohl Theorie als auch gewisse praktische Seiten der Anwendung berücksichtigt werden. Das Buch will kein Nachschlagewerk sein, enthält jedoch eine sehr nützliche dreisprachige Zusammenstellung von spektral-analytischen Fachausdrücken. – Es liegt im Wesen dieses traditionsreichen Buches, daß gewisse neue Zweige der Emissionsspektralanalytik zu kurz kommen, wie z. B. die Quantometrie, oder auch ganz fehlen, wie Atomic Absorption und Röntgenspektrometrie. – Zu wünschen bleibt allenfalls, daß diese fehlenden Kapitel in ebenso schöner Darstellung in einem anderen Band der «Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis» berücksichtigt werden.

H. Schwander

Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Band 1. Herausgegeben von R. Wegler. XXIV + 671 Seiten. Verlag Springer, Berlin / Heidelberg / New York 1970. Gebunden DM 180,–. – Der erste Band dieses in zwei separaten Teilen herauskommenden, umfangreichen Werkes gibt einen ausgezeichneten Überblick aller chemischen Aspekte der Insektizide, Chemosterilantien, Insekten-Repellents und -Sexuallockstoffe, Akarizide, Nematizide, Vogel- bzw. Säugetierabschreckmittel und Rodentizide. Band 2 wird vor allem auf die Fungizide und Herbizide eingehen. – Neben der Behandlung der einzelnen Produkte im vorliegenden Buch wird zu Beginn auch kurz auf die Probleme der Entwicklung neuer Pflanzenschutzmittel sowie auf die verschiedenen Handelsformen eingegangen. Bei den Beiträgen über die einzelnen Gruppen nehmen naturgemäß die Chemie und die Herstellungsverfahren der Pestizide einen breiten Raum ein, wobei besonderes Gewicht auf die Aufführung der einschlägigen Patentliteratur gelegt wurde. In den meisten Kapiteln wird aber auch auf Fragen der Resistenz, Toxizität und des Wirkungsmechanismus eingegangen. – Die Beiträge des Gesamtwerkes sind von 27 verschiedenen Chemikern und Biologen verfaßt worden, die mit wenigen Ausnahmen bei den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen, in der Pestizidforschung tätig sind. Die einzelnen Kapitel sind übersichtlich zusammengestellt, so daß das Buch, trotz den vielen Autoren einen einheitlichen Eindruck bietet. – Die Herausgabe dieses Werkes ist sehr begrüßenswert, handelt es sich doch um die erste kompetente und umfassende Zusammenstellung der Pestizide in deutscher Sprache. Das Buch kann den an Pestiziden interessierten Fachleuten bestens empfohlen werden.

H. Neukom

Progress in Boron Chemistry, Vol. 3. Edited by R. J. Brotherton and H. Steinberg, VIII + 392 pages. Pergamon Press, Oxford / London. Bound £ 7. – Dem Wesen dieser sehr nützlichen Fortschritt-Serie entsprechend dürfte der Inhalt der von kompetenten Forschern verfaßten fünf Übersichtsartikel über spezielle Organoborchemie im vorliegenden dritten Band hauptsächlich für Hochschul- und Industrieforscher auf diesem Fachgebiet von Interesse sein. – W. G. Woods und R. J. Brothertons übersichtliche und unkritische Zusammenfassung des erfaßbaren, hauptsächlich durch Industrielabors bereitgestellten umfangreichen Tatsachenmaterials über die Oxidation von Kohlenwasserstoffen und verwandten Verbindungen in Anwesenheit von Borverbindungen ist vor allen Dingen wegen des ausgedehnten Tabellenmaterials und der umfangreichen Patent- und Literaturreferenzen (bis Ende 1967) sehr nützlich. – Ein ausgezeichneter Artikel von D. S. Matteson behandelt den Nachbareffekt des Bors in Radikalen und in Organoborverbindungen mit elektrophilen und nukleophilen Zentren aus der Sicht des Physikochemikers. – Finch und Gardner geben eine sehr gute kritische Übersicht über die bis 1967 verfügbaren numerischen thermochemischen Daten anorganischer und metallorganischer Borverbindungen. Über neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Bor-Stickstoffverbindungen berichtet umfassend H. Nöth, wobei sowohl koordinative wie direkte B—N-Bindungen sowie präparative und mechanistische Aspekte berücksichtigt werden. – Eine kompetente Übersicht über Herstellung und Eigenschaften von organischen Bor-Schwefel-Verbindungen gibt B. M. Mikhailov im letzten Kapitel, wobei hier doch zu wünschen wäre, daß auch neuere Literatur hätte berücksichtigt werden sollen (nur teilweise bis 1966). – Abschließend wäre vielleicht noch anzuregen, daß in einer Progress-Serie ein kumulativer Titel- und Sachindex sehr nützlich wäre.

K. W. Egger

Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 7. Von A. Streitwieser und R. W. Taft. VIII + 358 Seiten. Verlag Interscience-Wiley, New York / London 1970. Gebunden 190 s. – Die jährlich erscheinenden Bände der Reihe *Progress in Physical Organic Chemistry* brauchen nicht mehr grundsätzlich besprochen zu werden: sie haben sich bei allen Interessenten einen festen Platz gesichert, so daß man sich freut, wenn man wieder einen neuen Band erhält und feststellen kann, welches aktuelle Gebiet die Herausgeber gewählt haben. Im Band 7 behandeln H. E. Simmons den Einfluß der Geometrie auf die Elektronenstrukturen und Spektren von planaren Polymeren, insbesondere von Polyenen, L. Verbit optisch aktive Deuteriumverbindungen, C. C. Lee protonierte Cyclopropane, M. M. Baizer und J. P. Petrovich ein Thema aus der organischen Elektrochemie, nämlich elektrolytische reduktive Kupplungen, und schließlich E. J. Fendler und J. H. Fendler Anwendungen der Strahlungschemie auf mechanistische Studien. Gerade die beiden letztgenannten Kapitel zeigten dem Rezensenten als Leser deutlich, wie nützlich solche Zusammenfassungen sind, wenn sie neben der neuesten Entwicklung auf ältere und heute vielleicht weitgehend vergessene Einzelarbeiten hinweisen, die seinerzeit der Entwicklung weit voraus waren und deshalb in ihrer Bedeutung nicht erkannt werden konnten.

H. Zollinger

Reviews in Macromolecular Chemistry, Vol. 4. Herausgegeben von G. B. Butler und K. F. O'Driscoll. VIII + 419 Seiten. Verlag Dekker, New York 1970. Gebunden $ 17.50. – Die Reihe *Reviews in Macromolecular Chemistry* bringt in festgebundenen und mit vollständigen Inhalts- und Autorenverzeichnissen versehenen Bänden die in Teil C des *Journal of Macromolecular Chemistry* veröffentlichten Artikel dar, welche zusammenfassend und kritisch Spezialgebiete

der makromolekularen Chemie behandeln. Der vorliegende vierte Band der Reihe enthält die Artikel, die 1969 in dieser Zeitschrift erschienen sind. Es sind die folgenden: A.S. LINDSEY, Polymer Enzymes und Enzyme Analogs; A. DAVIS, Stability of Polycarbonate; L.E. NIELSEN, Crosslinking-Effect on Physical Properties of Polymers; G.F. D'ALELIO and R.K. SCHOENIG, The Synthesis of Thermally Stable Polymeric Azomethines by Polycondensation Reactions; M. ONOZUKA und M. ASAHINA, On the Dehydrochlorination and the Stabilization of Polyvinylchloride; A.D. DELMAN, Recent Advances in the Development of Flame-Retardant Polymers; H. SAWADA, Thermodynamics of Polymerization, I. – Wie die vorgängigen Bände der Reihe, stellt der gegenwärtige Band ein passendes und bequemes Nachschlagewerk für spezialisierte und in rascher Entwicklung begriffene Gebiete der makromolekularen Chemie dar. Wegen der verschiedenartigen in ihm behandelten Themen mag sein Erwerb für den einzelnen Polymerwissenschafter, welcher sich auf immer begrenztere Forschungsgebiete spezialisiert, nicht von Interesse sein. Trotzdem verdient der Band – selbstverständlich als Alternative zum *Journal of Macromolecular Science*, Teil C –, seinen Platz zwischen den Werken über Makromolekularchemie in den Bibliotheken der akademischen Institute und der industriellen Laboratorien.

G. P. Lorenzi

Aminosäuren, Peptide, Proteine. Eine Einführung. Von H.D. JAKUBKE und H. JESCHKEIT. 301 Seiten. Akademie-Verlag, Berlin 1969. Gebunden 52 M. – Der Versuch, ein so riesiges Stoffgebiet, wie es der Titel des Buches umfaßt, knapp und übersichtsmäßig darzustellen, kommt sicher dem Bedürfnis einer großen Zahl von Lesern entgegen. Die Hauptschwierigkeit bei einem solchen Versuch liegt darin, daß bei der Stoffauswahl eine Selektion getroffen werden muß und daß man die Gewichte hierbei sehr verschieden verteilen kann. Die Auswahl wird notgedrungen subjektiv sein und nicht die Erwartungen jedes Lesers erfüllen können. – Das Schwergewicht in der vorliegenden Darstellung liegt auf der Peptidsynthese, die etwa ein Drittel des Buchumfanges beansprucht. Nach den Synthesemöglichkeiten (inklusive Synthese an festen Trägern) wird eine Reihe biologisch wichtiger Peptide besprochen. Vor diesem gewichtigsten Kapitel werden auf 60 Seiten die Aminosäuren abgehandelt. Für die Proteine im 3. Teil verbleiben dann noch knapp 70 Seiten, so daß hier die Erwartungen zahlreicher Leser etwas enttäuscht werden dürften. Die Synthese von Peptiden und Proteinen wird doch wohl nur von einem relativ kleinen Kreis von Spezialisten betrieben, während es unzählige Forscher gibt, die Proteine isolieren, reinigen und charakterisieren möchten und die sich für spezielle Strukturprobleme – meist in Beziehung zur biologischen Wirksamkeit – interessieren. Für diese Leser möchte man wünschen, daß manche Abschnitte ausgebaut würden, eventuell auf Kosten der Peptidsynthese. Sehr kurz gekommen sind z.B. gerade die Isolierung und Reinigung von Proteinen, die chemische Modifizierung von Proteinen, die Denaturierung, die Immunochemie und auch die Konformationsuntersuchung mit optischen Methoden, die in einem einzigen Satz erwähnt ist! Die Biosynthese nimmt mit 6 Seiten ebenfalls einen sehr bescheidenen Platz ein. – Es ist aber festzustellen, daß das, was die Autoren gebracht haben, sehr klar, gut lesbar und in logischem Aufbau dargestellt ist. Die Literaturzitate (bis und mit 1968) sind am Ende der Kapitel zusammengestellt. Man würde diese Listen gerne noch erweitert sehen. Das Buch eignet sich als Einführung ganz besonders für Studenten der Chemie und für Chemiker, die mit der organischen Synthese genügend vertraut sind, um den relativ ausführlichen synthetischen Teil richtig zu würdigen. *H. Nitschmann*

Ancillary Techniques of Gas Chromatography. Edited by L.S. ETTRE and W.H. McFadden. X + 395 pages. Wiley-Interscience, New York/London 1970. Bound 165 s. – Zweifellos zählt heute die Gaschromatographie zu den wirkungsvollsten Trennmethoden. Nach einer erfolgreichen Separierung stellt sich aber oft das Problem der Identifikation der Komponenten durch einen zusätzlichen Arbeitsgang. Ferner können schwerflüchtige Substanzen nur durch Derivatbildung oder Abbau gaschromatographisch erfaßt werden. In zehn Kapiteln des von ETTRE und MCFADDEN herausgegebenen Buches beschreiben zwölf Spezialisten die Kopplungsarten und Anwendungsmöglichkeiten solcher «Hilfstechniken». Je ein Kapitel behandelt die Kopplung eines Mikroreaktors mit der Gaschromatographie zur Untersuchung der Kinetik katalysierter Reaktionen, die verschiedenen apparativen Möglichkeiten der Pyrolyse-Gaschromatographie sowie die *on-line*-Durchführung von chemischen Reaktionen zur Bestimmung des Kohlenstoffgerüstes, funktioneller Gruppen oder der Lage von Doppelbindungen. Drei weitere Kapitel sind den Kombinationen der Gaschromatographie mit den spektroskopischen Methoden zur Strukturaufklärung (MS, IR und Raman, NMR) gewidmet. Bedingt durch den geringen Substanzbedarf ist die Massenspektrometrie in besonderem Maße zur Kopplung mit der Gaschromatographie geeignet, weshalb diese Technik am weitesten entwickelt ist. Trotzdem sind die Infrarot- und Kernresonanzspektroskopie zur Strukturaufklärung oft unumgänglich, und es ist zu erwarten, daß ihre Kopplung mit der Gaschromatographie noch eine große Entwicklung vor sich hat. Finanziell weniger aufwendige Methoden in Kombination mit der Gaschromatographie sind die Dünnschichtchromatographie und die chemische Identifikation der Eluenten. Mit Dünnschichtchromatographie können Spurenkomponenten, eventuelle Zersetzungsprodukte sowie schlechte Trennungen entdeckt werden. Durch die chemische Identifikation kann die Struktur für nicht allzu komplizierte Verbindungen aus Art der funktionellen Gruppen und Retentionszeit bestimmt werden. Schließlich wird über spezifische Detektoren berichtet, die bestimmte Substanzklassen selektiv bevorzugen und die deshalb große Bedeutung in der Analyse von Spurenkomponenten besitzen. – Das vorliegende Buch gibt eine hervorragende und konkurrenzlose Übersicht über den gegenwärtigen Stand dieser Gebiete. Es enthält neben vielen Tips für den Praktiker über fünfhundert Literaturzitate. Trotz der vielen Autoren sind Wiederholungen auf ein Minimum beschränkt. Allen, die mit Gaschromatographie zu tun haben, kann das Buch empfohlen werden. Ein Standardwerk soll und kann es aber nicht sein, denn die Entwicklung ist auf allen behandelten Gebieten noch voll im Gange. *R. Flückiger*

Periodate Oxidation of Diol and other Functional Groups. Analytical and Structural Applications. Von G. DRYHURST. Monographs in Organic Functional Group Analysis, herausgegeben von R. BELCHER und D.M.W. ANDERSON, Vol. 2. XII + 191 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1970. Gebunden 70 s. – Die Perjodatoxidation von Diolen hat rein analytisch eine erhebliche Bedeutung; sie spielte jedoch auch für stereochemische Probleme, z.B. bei der Konformationsanalyse von Pyranosen, eine Rolle. Naturgemäß liegt deshalb das Hauptgewicht des vorliegenden Buches auf der Anwendung von Perjodatoxidationen in der Zuckerchemie. Die Darstellung wird Kohlehydrat-Chemikern von Nutzen sein, da sie ein umfangreiches Literaturmaterial unseres Wissens zum erstenmal zusammenfassend darstellt. Das Buch enthält neben grundsätzlichen Diskussionen auch empfohlene experimentelle Vorschriften, so daß es als umfassendes Nachschlagewerk für Theorie und Praxis dienen kann.

H. Zollinger

Koagulation und Stabilität disperser Systeme. Von H. SONNTAG und K. STRENGE. 137 Seiten. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970. Gebunden MDN 30,80. – Die Frühzeit der Kolloidchemie war durch die Entdeckung einer großen Zahl experimenteller Phänomene gekennzeichnet. Das grundlegende Verständnis dieser Phänomene blieb jedoch hinter der empirischen Beobachtung und der technologischen Anwendung soweit zurück, daß das Interesse an grundlegenden Arbeiten kolloidchemischer Art in den letzten zwei bis drei Jahrzehnten nachgelassen hat: An den Hochschulen gibt es kaum mehr Lehrstühle für Kolloidchemie; Zeitschriften, die sich mit Kolloidchemie beschäftigten, haben ihren Titel (verschämt) geändert oder erweitert. Das vorliegende Bändchen deutet – unseres Erachtens mit beachtlichem Erfolg – eine Änderung dieser Entwicklungstendenz an: Obschon häufig auf technologische Anwendungen bei Pharmazeutika, Kunststofflatices, Nahrungsmittelemulsionen, Schaumstoffen usw. hingewiesen wird, liegt das Hauptgewicht auf der sauberen Erfassung der zugrunde liegenden physikalischen Phänomene. Insbesondere werden die Anziehungs- und Abstoßungskräfte zwischen dispersen Teilchen sowie die Koaleszenz grundsätzlich und klar behandelt. *H. Zollinger*

Molecular Complexes. A Lecture and Reprint Volume. Von R.S. MULLIKEN und W.B. PERSON. XVI + 498 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 185 s. – Es ist eine besondere Freude, daß die beiden Autoren, die in der vergangenen Zeit so viel und Wesentliches zur Theorie der Charge-Transfer-Komplexe beigetragen haben, in einer einheitlichen Art einen Überblick und eine detaillierte Diskussion der heute bestehenden Theorien in diesem Buche wiedergeben und dabei gleichzeitig weitere Ideen entwickeln. Es ist zum erstenmal, daß die Theorie der Charge-Transfer-Komplexe so umfassend zur Geltung gebracht wird und damit die entscheidenden Fortschritte seit der Herausgabe von G. BRIEGLEBS Buch über *Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe* allgemein zugänglich machen. Es ist ungewohnt, einen Drittel eines Buches für die Wiedergabe der Originalliteratur zu reservieren. Die getroffene Auswahl (fast ausschließlich eigene Arbeiten) vermag aber den im Haupt-

teil behandelten Problemen eine Lebendigkeit zu geben, die durch den Hauptteil allein nicht möglich wäre. Dem Fachmann ist es zudem sehr willkommen, die schon oft benötigten Grundlagepublikationen hier in einem einheitlichen Werk zusammenzufinden. Die Autoren weisen selbst darauf hin, daß wegen der raschen Entwicklung die große Zahl neuer experimenteller Daten laufend zu neuen Gedanken und Entwicklungen führt. In dieser schwierigen Situation muß das vorliegende Buch als eine brillante Darstellung des gegenwärtigen Standes (Mitte 1968) bezeichnet werden, und in vielen Richtungen gibt es neue Ideen und Ansporn zum Überdenken. – Die Bedeutung der molekularen Komplexe dringt in alle Sparten der Chemie und Physik. Es ist zu wünschen, daß diese theoretischen Grundlagen vermehrt und intensiv in den verschiedenen Forschungsarbeiten berücksichtigt werden. Trotzdem das Buch nicht zu den billigsten gehört, sollte es weiteste Verbreitung finden. *R. E. Bühler*

Biochemie der Ernährung. Von K. Lang. 2., erweiterte und völlig neu bearbeitete Auflage. XVI + 694 Seiten. Verlag Steinkopff, Darmstadt 1970. Gebunden Fr. 216.–. – Es ist ohne Zweifel zu begrüßen, daß die *Biochemie der Ernährung* – von vielen als das deutschsprachige Standardwerk betrachtet – nach zwölf Jahren in neuer Auflage erschienen ist. Die großen Fortschritte, welche die Ernährungswissenschaft im vergangenen Jahrzehnt gemacht hat, haben zu einer annähernden Verdoppelung des Umfanges und einer Verdreifachung der berücksichtigten Literaturzitate geführt. Professor Lang, der als Dozent, Forscher und Experte auf ein reiches Lebenswerk – sowohl in Biochemie als auch Ernährungswissenschaft – zurückblikken kann, hat sich der immensen Arbeit unterzogen, die aus der ersten Auflage übernommenen Kapitel vollständig zu überarbeiten und auf den neuesten Stand zu bringen. Dies gilt insbesondere für die Kapitel über Eiweiß, Spurenelemente und Vitamine. Dabei wurde durch vermehrte Berücksichtigung dynamischer Gegebenheiten (z.B. Verdauungs- und Resorptionsprozesse) der Akzent von den rein analytischen Fakten zu den an sich wesentlich interessanteren kinetischen und metabolischen Aspekten verschoben. Neu aufgenommen wurden besondere Kapitel über die natürliche Radioaktivität des Organismus und der Nahrung, die radioaktive Kontamination der Lebensmittel, die ernährungsphysiologische Bedeutung der Pflanzenphenole und über das Vorkommen differenter bzw. «nicht ganz harmloser» Substanzen in der Nahrung. Die Erweiterung des Stoffgebietes, welche durch das Zufügen dieser neuen Kapitel erreicht worden ist, entspricht dem heutigen Trend auf vermehrte Beachtung der in der Nahrung vorhandenen Begleitsubstanzen, handle es sich nun um Naturstoffe, absichtlich erfolgte Zusätze oder um Spritzmittelrückstände. Es ist durchaus verständlich und deshalb verzeihlich, daß der Autor hierbei eine strenge Auswahl treffen und eine willkürliche Grenze ziehen mußte. Dies ändert nichts an der Tatsache, daß heute auch Substanzen, wie etwa Coffein oder künstliche Süßstoffe, zu den normalen Nahrungsmittelbestandteilen gerechnet werden müssen. Dasselbe ließe sich von den Röstprodukten, wie sie beim Grillieren und Braten entstehen, sagen. Wenn es schon zur Zielsetzung dieses Werkes gehört, zur Zerstreuung mancher Vorurteile auf dem Gebiet der Ernährung beizutragen, dann müßte konsequenterweise der Hebel gerade bei den in den Kapiteln 14 und 15 abgehandelten bzw. bei den obenerwähnten Substanzklassen angesetzt werden. Die Schwierigkeiten, denen ein Autor, der sich allein an die Lösung einer derart großen Aufgabe herangemacht hat, begegnet, sind bekannt. Im Vorwort zur 2. Auflage stellt der Autor selbst fest: «Der Wettlauf zwischen einer monographischen Zusammenfassung eines größeren Gebietes und der Publikation neuer und wichtiger Forschungsergebnisse hat sich seit dem Erscheinen der 1. Auflage immer weiter zuungunsten des Autors einer Monographie entwickelt.» – Die vorliegende Auflage ist – wie ihre Vorgängerin – mit vielen Tabellen reich dokumentiert, in der Illustration jedoch eher zurückhaltend. Zusammen mit dem 1800 Nummern umfassenden Literaturverzeichnis ist der in 15 Kapitel gegliederte Text bestens dazu angetan, den ernährungsphysiologisch und biochemisch interessierten Kliniker und Lebensmittelchemiker zuverlässig und erschöpfend zu informieren. Wer als Dozent tätig ist, wird sich vielleicht daran stoßen, daß bei den Coenzymen wahlweise alte und neue Nomenklatur oder auch verschiedene Einheiten, wie mg %, γ %, ppm, ppb, nebeneinander verwendet werden. Es dürfte indessen stets eine Ermessensfrage bleiben, inwieweit beim Referieren anderer Arbeiten Eingriffe in die Art der Präsentation vorgenommen werden sollen. Professor Lang verdient für die große Arbeit, welche die Herausgabe der 2. Auflage gebracht hat, Dank und Anerkennung aller, die auch in Zukunft die *Biochemie der Ernährung* als Nachschlagewerk nicht missen möchten. *H. Aebi*

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Organosilicon Heteropolymers and Heterocompounds. Von S.N. Borisov, M.G. Voronkov und E.Ya. Lukevits. XXII + 633 Seiten. Plenum Press, New York 1970. Gebunden $ 40.00.

Laser Raman Spectroscopy. Von T.R. Gilson und P.J. Hendra. XIV + 266 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, London/New York 1970. Gebunden 90 s.

Analytische Interferometrie. Von W. Nebe. Technisch-physikalische Monographien, Band 24. 173 Seiten. Verlag Geest & Portig, Leipzig 1970. Gebunden MDN 35,–.

Catalyst Handbook, with special reference to unit processes in ammonia and hydrogen manufacture. Zusammengestellt von Forschungschemikern und -ingenieuren der Agrikulturabteilung der I.C.I. (Imperial Chemical Industries). 231 Seiten. Verlag Wolfe, London 1970. Gebunden 63 s.

The Analytical Chemistry of Sulfur and its Compounds, Part I. Von J.H. Karchmer. XVIII + 534 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 330 s.

Ionenaustauscher. Von K. Dorfner. 3., völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage. XI + 320 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1970. Gebunden DM 58,–.

Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie. Von G. Wagner unter Mitarbeit von H. Kühmstedt. 2., völlig überarbeitete Auflage. 744 Seiten. Verlag Volk und Gesundheit, Berlin 1970. Gebunden MDN 75,–.

Anorganisch-chemische Experimentierkunst. Von H. Lux. 3., erweiterte und verbesserte Auflage. XXII + 704 Seiten. Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1970. Gebunden MDN 52,–.

Chemical Applications of Far Infrared Spectroscopy. Von A. Finch, P.N. Gates, K. Radcliffe, F.N. Dickson und F.F. Bentley. VIII + 277 Seiten. Academic Press, London/New York 1970. Gebunden $ 14.50.

Grundlagen der Polarimetrie. Von J. Flügge. XI + 159 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1970. Gebunden DM 48,–.

Spectroscopie atomique et moléculaire, vol. 1. Par P. Barchwitz. 212 pages. Masson, Paris 1970. Broché 48 F.

Thermochemistry of Transition Metal Complexes. Von S.J. Ashcroft und C.T. Mortimer. X + 478 Seiten. Academic Press, London/New York 1970. Gebunden 130 s.

Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 11. Herausgegeben von S.J. Lippard. Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 190 s.

Advances in Macromolecular Chemistry, Vol. 2. Herausgegeben von W.M. Pasika. X + 265 Seiten. Academic Press, London/New York 1970. Gebunden 100 s.

The Chemistry of Alkenes, Vol. 2. Herausgegeben von J. Zabicky. The Chemistry of Functional Groups, herausgegeben von S. Patai. XVI + 669 Seiten. Wiley-Interscience, London/New York 1970. Gebunden 230 s.

Oberflächenbehandlung von Zinkdruckguß. Von W. Rüegg. 450 Seiten. Juris-Verlag, Zürich 1970. Broschiert Fr. 58.–.

Physical Principles of Biological Membranes. Proceedings of Coral Cables Conferenc on Physical Principles of Biological Membranes, University of Miami, December 1968. Herausgegeben von F. Snell, J. Wolken, G. Iverson und J. Lam. VII + 435 Seiten. Verlag Gordon & Breach, New York/London/Paris 1970. Gebunden £ 8.

Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids, Vol. IX: *Polyunsaturated Acids*, Part 4. Seiten 453–585. Herausgeber: R.T. Holman. Pergamon Press, Oxford 1970. Broschiert 50 s.

Structure-Function Relationships of Proteolytic Enzymes. Proceedings of the International Symposium, held in Copenhagen, June 1969. Herausgegeben von P. Desnuelle, H. Neurath und M. Ottesen. 309 Seiten. Verlag Munksgaard, Kopenhagen 1970. DM 55,–.

Crystallographic Computing. Proceedings of an International Summer School held in Ottawa, August 1969. Herausgegeben von F.R. Ahmed. ca. 380 Seiten. Verlag Munksgaard, Kopenhagen 1970. DM 93,75.

Medical Radionuclides: Radiation Dose and Effects. Proceedings of a symposium held at Oak Ridge, December 1969. Herausgegeben von R.J. Cloutier, C.L. Edwards und W.S. Snyder. X + 528 Seiten. U.S. Atomic Energy Commission, Division of Technical Information. Available as CONF-691212 from Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information, National Bureau of Standards, U.S. Department of Commerce, Springfield (Virginia) 22151 (U.S.A.). Broschiert $ 3.00.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

®*Thiotan* GDS *flüssig*

Mit diesem neuen Verlackungsmittel der SANDOZ AG für alkoholische Flexodrucktinten auf der Grundlage basischer Farbstoffe steht erstmals ein flüssiges Produkt zur Verfügung, das gegenüber den herkömmlichen, pulverförmigen Beizmitteln hinsichtlich Verarbeitung entscheidende Vorteile bietet.

Als geruchlose alkoholische Flüssigkeit mit 50% synthetischer Aktivsubstanz bildet Thiotan GDS flüssig Flexodrucktinten, die wasser-, fett- und wachsfeste Andrucke ergeben. Die Lösung besitzt nur eine schwache Eigenfarbe und beeinflußt die Nuance von Pastelltönen nicht. Das Verlackungsprodukt ist sehr gut beständig, es fällt auch bei langfristiger Lagerung der Drucktinten nicht aus.

Thiotan GDS flüssig eignet sich ebenfalls zur Herstellung wasserechter Stempelkissenfarben und kochechter Eierstempelfarben.

New absorption cells introduced by Cary

A complete line of rectangular and cylindrical absorption cells, fabricated from one of two special types of fused silica to cover the entire ultraviolet-visible-near infrared spectral range, is now available from Cary Instruments, a subsidiary of Varian Associates.

Made from either Suprasil II or Infrasil, the cells enhance the performance of any spectrophotometer. Suprasil II gives optimum transmission in the ultraviolet-visible range, while Infrasil is best for measurements in the near infrared. An advantage of utilizing only two types of fused silica in manufacturing the Cary cells is that the user does not need to stock a large variety of cells, each of which may cover only a narrow portion of the wavelength range he is interested in.

Available off the shelf, the Cary cells are offered in semi-micro, micro, standard 10 mm open-top, or 10 mm stoppered rectangular types, plus standard and short path cylindrical cells. The cylindrical cells, which come in a number of different pathlengths, have a single neck with a ground glass or Teflon stopper.

For prices and further information, write: Cary Instruments, 2724 South Peck Road, Monrovia (Calif.) 91016.

New low-cost, high-rate, electron beam evaporation source from Varian

For the deposition of thin films in vacuum, Varian Vacuum Division has developed a new e-Gun™ Evaporation Source that delivers high deposition rates with less power than now required by similar devices. The e-Gun Source operates with a new power supply selling at half the price paid for comparable performance from other electron beam deposition equipment.

In this new e-Gun Source, the angle at which the electron beam strikes the crucible has been optimized to 210°. This deflection angle protects the filament from heavy ion bombardment and prolongs filament life. It also eliminates the need for large over-spray shields. The design includes adjustable beam sweep capability for maximum use of source materials.

The new single crucible design is notably small. It occupies a space 5″ × 4-D″ × 3″ and leaves ample room for other instrumentation in a vacuum system. A four-crucible model e-Gun Source is also available.

Technical specifications are available from Varian Vacuum Division, 611 Hansen Way, Palo Alto (Calif.) 94303.

Anlage zum Arbeiten in staubfreier Atmosphäre

Von H. PLANTA

Auf dem Gebiete des «staubfreien Arbeitens» kamen bisher nur die bekannten, in den USA seit einigen Jahren verwendeten «Laminar Clean Work»-Arbeitsplätze den gesteigerten Anforderungen nach. Einem schweizerischen Unternehmen – versiert in aerodynamischen Berechnungen und Ausführung von entsprechenden Teilen für Strahlflugzeuge – gelang die Entwicklung eines Gerätes, das den höchsten Anforderungen für Arbeiten in staubfreier Atmosphäre entspricht. Sogar Bakterien und Viren können ausgeschieden werden!

Gegenüber den erwähnten amerikanischen Apparaten hat die Neuentwicklung den großen Vorteil, daß der Laminarstrom wahlweise sowohl in Richtung als auch in Geschwindigkeit stufenlos verstellt werden kann. Die Verstellbarkeit des Laminarstromes hat – als wesentlichstes Element – ein Wegfallen allfälliger Turbulenzen und «Totwassergebiete» zur Folge. Auf diese Weise wird zwischen dem Operateur und der Arbeitsfläche ein Vorhang aus reiner Luft erzeugt, der das Eindringen von Staubpartikeln von außen her verunmöglicht. Dies ist für staubfreies Arbeiten wichtig, insbesondere wenn – nach Professor AUSTIN von der US Air Force – schon eine leichte Kopfbewegung $5 \cdot 10^6$ Staubpartikeln freimacht.

Die neue Clean Work Bench ist als transportables Metallgehäuse auf Sockel nivellierbar montiert; die Front- und Seitenscheiben aus Glas sind in Führungsschienen gehalten. Die Arbeitsfläche beträgt 115 × 76 cm. Je nach Ausrüstung ergeben sich verschiedene Anwendungsmöglichkeiten:

a) Funktion bei offener Clean Work Bench. Das durch ein Potentiometer regulierbare Gebläse saugt Außenluft durch den Vorfilter an. Dort werden bereits die größten Staubpartikeln zurückgehalten. Die Luft gelangt anschließend in eine Absolutfilterbatterie (Abscheidungsgrad = 99,99%, Aerosole $\varnothing < 0{,}3\,\mu$), von wo aus sie dann gleichmäßig (mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 0 bis 70 cm/s) über die gesamte Arbeitsfläche verteilt wird.

b) Funktion bei Teilöffnung der Luftklappe und schrägem Laminarstrom.

c) Funktion bei geschlossener Clean Work Bench. In diesem Falle wird diese durch drei Glasscheiben hermetisch abgeschlossen, wodurch die Möglichkeit besteht, mit Schutzgas oder Luft allein zu arbeiten. Filtriertes Gas oder Luft gelangt durch die fein gelochte Arbeitsfläche aus hochwertigem Chromnickelstahl ins Innere des Apparates und verläßt diesen durch die Absaugvorrichtung. Es bildet sich somit ein geschlossener Kreislauf. Bei dieser Anwendung werden auf die Frontseite luftdichte Handschuhe – wie bei einer «Glove-Box» für radioaktive Arbeiten – aufgesetzt (vgl. Abb. 1).

Die Seitenscheiben können ebenfalls mit Schleusenkammern versehen werden, die als «Schutzzone» für das Einführen von Material in den Apparat dienen. Es ist im Bedarfsfall auch möglich, die zirkulierende Luft zu entfeuchten. Zu diesem Zweck befinden sich unter der Arbeitsfläche Schubladen, die trocknende Mittel (z. B. Silicagel) aufnehmen. Als Zubehör entwickelt wurden auch Handschuhkasten (Glove-Boxes) aus Acrylglas in runder und kubischer Form.

Die bis jetzt unternommenen Versuche, speziell mit einem elektronischen «Royco»-Partikelzähler, ferner solche im Mikrobiologischen Institut der Universität Genf haben ausgezeichnete Resultate ergeben, und es steht seit einiger Zeit fest, daß der dargestellte Apparat die Klasse «100» der USA Federal Standards 209 überragt.

Planta-Jenny & Co., 8267 Berlingen TG

Abb. 1. Einige der vielen Einstellmöglichkeiten des Luftstroms der Clean Work Bench. Von links nach rechts: *a* Horizontaler Laminarstrom, turbulenzfrei *b* schräger Laminarstrom und c vertikaler Laminarstrom bzw. geschlossener Luft- oder Gaskreislauf

CHIMIA Volumen 24 Fasc. 9-1970 Pag. 321–356

Gedanken zur schweizerischen Wissenschaftspolitik*

Von Hubert Bloch**

Wenn ich mir erlaube, hier ein paar Gedanken zur schweizerischen Wissenschaftspolitik zu äußern, so deshalb, weil ich glaube, dieses Thema sei für viele Aspekte unserer nationalen Existenz von ganz zentraler Bedeutung. Die Wissenschaftspolitik berührt nicht nur unsere kantonalen und eidgenössischen Hochschulen, sie ist von ebensolcher Bedeutung für unsere Industrie und Landwirtschaft, für die Sozialstruktur unserer Bevölkerung, für unsere natürliche und unnatürliche Umwelt wie für unsere Beziehungen zum Ausland und den Ruf, den unser Land dort genießt.

Vorausschickend möchte ich betonen, daß ich hier weder in meiner Eigenschaft als Angehöriger einer industriellen Forschungsorganisation, noch als Mitglied des Nationalen Forschungsrates des Schweizerischen Nationalfonds, noch als Universitätslehrer spreche. Was ich Ihnen vorlegen möchte, sind rein persönliche Überlegungen eines interessierten Beobachters.

Der Anlaß, über Wissenschaftspolitik zu sprechen, ist günstig. Ihr Verband feiert heute seinen 50. Geburtstag. Als wissenschaftlich tätige Chemiker sind Sie die wichtigsten Träger eines unserer bedeutendsten Industriezweige. Die schweizerische Wissenschaftspolitik kann Ihnen deshalb nicht gleichgültig sein.

Im Gegensatz zur Bildungspolitik, die seit langem ein bewußtes Anliegen der Eidgenossenschaft war[1], ist das Bemühen um eine eigentliche Wissenschaftspolitik neueren Datums. Es geht zurück auf die Zeit des Zweiten Weltkriegs. In dem seit Kriegsende verstrichenen Vierteljahrhundert begannen die Regierungen aller entwickelten Länder die wissenschaftliche Forschung systematisch zu fördern, insbesondere in den naturwissenschaftlichen Disziplinen. Die personellen und finanziellen Mittel, welche direkt und indirekt von Staats wegen zur Förderung dieser Wissensgebiete bereitgestellt wurden, wuchsen über die Jahre in steiler Progression unvermindert an. Die Vereinigten Staaten, England, Frankreich und Rußland waren in dieser Entwicklung führend, aber auch kleinere Länder wie Schweden, Holland und die Schweiz machten im Rahmen ihrer beschränkteren Mittel dieselbe Entwicklung mit. Die Zahl der in der Forschung Tätigen stieg innert kurzer Zeit um ein Vielfaches an[2].

Was sind nun die Beweggründe, die die Parlamente der Welt dazu führen, derart beträchtliche öffentliche Mittel der Forschung zur Verfügung zu stellen? Bei den Großmächten waren die drei hauptsächlichsten Motive: militärische Macht, nationales Prestige und Volksgesundheit. Mit ungeheurer Deutlichkeit hatte der Krieg bewiesen, daß Wissenschaft militärische Macht bedeutet. Freifließende Mittel erlaubten die Finanzierung breit angelegter Forschungsprojekte, die nicht nur ihre direkten Ziele verfolgten, sondern als Nebenprodukte oft Resultate lieferten, deren Bedeutung die anvisierten Hauptziele übertraf. Es sind dies die Forschungsresultate und technischen Entwicklungen, die unser ganzes Leben revolutionierten, die aber gleichzeitig auch Berge von Problemen schufen, mit denen wir je länger je weniger fertig werden. Die unerhörte Entwicklung des Land- und Luftverkehrs, der Nachrichtenübermittlungs- und Computertechnik, der medizinischen Diagnostik und Therapie, ging Hand in Hand mit der raschen Verschärfung der Problematik der Erd-, Luft- und Wasserverschmutzung, der Übervölkerung, des Zerfalls der Verkehrsnetze und der großen Städte, der Auflösung bestehender Sozialordnungen, der Rauschgiftsucht und der Überalterung der Bevölkerung. Für all diese Entwicklungen – gut und schlecht – ist letztlich eine frei voranstürmende sich selbst überlassene Forschung verantwortlich.

Forschung war das Zauberwort, das alle Kassen öffnete. Besonders in den Naturwissenschaften, zuerst der Physik und dann der Biologie, sind Größe und Bedeutung der erzielten Fortschritte erstaunlich und augenfällig. Naturgesetze wurden entdeckt, die in vielen Gebieten unsere Kenntnisse in andere Größenordnungen hoben und oft folgten die darauf sich aufbauenden technologischen Entwicklungen auf dem Fuß. Forschung war aber nicht nur ein Zauberwort, um finanzielle Mittel zu mobilisieren. Eine wissenschaftsgläubige Generation setzte in sie alle ihre Hoffnungen. Die Wissenschaft schien aufgerufen, die großen Probleme der Menschheit zu lösen, von den kleinen Alltagssorgen, die das Dasein erschweren, über die Probleme der geistigen und körperlichen Gesundheit bis zu den letzten Fragen der inter-

* Festvortrag anläßlich der 50-Jahr-Feier des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 29. August 1970 in Bern.

** Adresse des Autors: Prof. Dr. H. Bloch, Direktor, Ciba AG, Friedrich-Miescher-Institut, Basel.

[1] H. P. Tschudi, Aufgaben der schweizerischen Bildungspolitik, *Schweizerische Hochschulzeitung 43* (1970) 11–34.

[2] H. Thiemann, Changing Dynamics in Research and Development, *Science 168* (1970) 1427–31.

nationalen Sicherheit, ja des Überlebens der Menschheit selbst. Nicht nur die alten Probleme von Krankheit und Hunger, auch die neuen, von der Wissenschaft selbst geschaffenen müßte die Wissenschaft lösen helfen.

Wie wir wissen, wurden diese Erwartungen nur teilweise erfüllt. Man erkennt, daß das Verfügen über technische Mittel allein nicht genügt, um des Segens der Technik teilhaftig zu werden. Auch diese Erbschaft muß man erwerben, um sie zu besitzen und sinnvoll auszunützen. Es braucht Erziehung, Reife, Selbstbeschränkung und Weisheit der einzelnen wie der Völker. Es braucht Frieden zwischen den einzelnen und den Völkern. Es braucht eine verbindende und verbindliche Ethik, einen weiten Verzicht auf Gewalt und die Aufgabe vieler überkommener Vorurteile und Tabus. Diese Werte und Errungenschaften kann die Wissenschaft allein nicht vermitteln. Und so wendet sich nun heute vielfach eine enttäuschte Öffentlichkeit und eine desillusionierte Jugend brüsk von der Wissenschaft ab.

Es ist nicht allein die Schuld des Laienpublikums, wenn unrealistischen. übertriebenen Hoffnungen heute eine ebenso übertriebene Enttäuschung auf dem Fuße folgt. Auch die Wissenschaftler selbst sind dafür mitverantwortlich. Ihre allgemeine Informationspolitik war und ist unvollständig, einseitig und irreführend. Allzu oft erlagen viele Beteiligte der Versuchung, mit unrealistischen Versprechungen eine Erhöhung von Forschungsgeldern zu erwirken. Allzu leicht versuchte man den Glauben zu nähren (oder unternahm nichts, falsche Hoffnungen zu dämpfen), daß, wenn beispielsweise nur genügend Geld in biologisch-medizinische Forschung gepumpt werde, mit Sicherheit das Krebsproblem gelöst und niemand mehr an Herzkrankheiten sterben werde. Sicher werden diese Probleme eines Tages ihrer Lösung zugeführt werden, aber im Gegensatz zu Entwicklungsproblemen läßt sich die Lösung echter Forschungsprobleme nicht leicht in Zeit- und Netzpläne zwingen.

So wie der große Aufschwung der öffentlich finanzierten Wissenschaft in Amerika seinen Anfang nahm, so hat auch in Amerika als erstem Land die große Ernüchterung eingesetzt. Und wie so oft in der Geschichte der Vereinigten Staaten, droht dort jetzt das Pendel weit in die falsche Richtung zurückzuschlagen. Der Wert der Wissenschaft als solcher wird nunmehr in Frage gestellt, und die unmittelbare Folge dieser Entwicklung ist eine scharfe Restriktion der finanziellen Mittel für wissenschaftliche Forschung, wobei die nicht-militärischen und nicht-Prestige-bedingten Forschungen tragischerweise am meisten leiden.

Es war schon seit einiger Zeit klar, daß der vorher erwähnte steile Anstieg der Ausgaben für wissenschaftliche Forschung bald werde abflachen müssen, ansonsten sich leicht errechnen ließe, daß in nicht allzu ferner Zukunft das ganze Nationalprodukt in die Forschung ginge. Abflachen bedeutet nicht Stillstand und Umkehr. Abflachen zwingt aber zu einer Standortsbestimmung und zu haushälterischem Umgehen mit den Mitteln und – was am schwierigsten ist – zum Treffen von Wahlen und zum Setzen von Gewichten und Prioritäten.

Wer ist in der Lage und wer ist zuständig, diese Gewichtungen vorzunehmen? Sind es die Forscher selbst? Wohl kommen ihnen die nötigen fachlichen Qualifikationen zu, um die Qualität eines Forschungsprojektes zu begutachten, doch fehlen ihnen Richtlinien und Kriterien, nach denen sie entscheiden könnten, wie ein gutes Projekt gegen ein ganz andersartiges, ebenso gutes einzustufen sei. Dies ist nicht mehr eine wissenschaftliche, sondern eine eminent politische Aufgabe. Es bedarf also einer Wissenschaftspolitik, um Akzente richtig zu setzen und mit den Bedürfnissen und Möglichkeiten des Landes in Einklang zu bringen.

Wie in so vielen anderen Belangen, so stellt auch in dieser Beziehung die Schweiz einen Sonderfall dar. Unsere Forschungsausgaben gehören zu den höchsten, gemessen am Bruttosozialprodukt des Landes. Aber im Gegensatz zur ausländischen empfängt die schweizerische Industrieforschung, deren Aufwendungen dreimal höher sind als diejenigen des Staats, keine staatlichen Zuschüsse – und will zum großen Teil auch keine – und bis vor wenigen Jahren besaß die Schweiz auch keine Organe, die mit der Formulierung einer nationalen Wissenschaftspolitik beauftragt waren. Außerdem gibt die Schweiz – im Gegensatz zu den Großmächten – relativ wenig für Forschung und Entwicklung zu militärischen Zwecken aus. Welches sind dann die Beweggründe, die Bund und Kantone veranlassen, Geldmittel für die Forschung bereitzustellen?

Es sind dies zunächst unsere Hochschulen. Wir bekennen uns zu der Einheit von Lehre und Forschung. Wo gelehrt wird, muß auch Forschung betrieben werden. So konnte der Nationalfonds seit seinem Bestehen die Forschung an den kantonalen Universitäten und der ETH in leidlich befriedigender Weise unterstützen und fördern. Dank seiner Hilfe, und zuweilen auch seiner Inititative, entstanden und wuchsen akademische Forschungszentren in verschiedenenen Sparten der Natur- und Geisteswissenschaften und der Medizin. Dieses Wachstum war nicht eigentlich geplant. Es erfolgte dort, wo die Voraussetzungen dazu vorhanden waren, wo sich qualifizierte Forscher fanden und wo das lokale Klima freundlich war. Förderung der Forschung war gleichzeitig Förderung der Hochschule. Mit Hilfe von Nationalfonds-Geldern wurden nicht nur Forschungsprojekte finanziert und der Apparatepark von Universitätsinstituten vermehrt. Durch persönliche Beiträge an Dozenten, Assistenten und Doktoranden trug der Nationalfonds direkt auch ganz wesentlich zur Verbesserung des Unterrichts und damit der Qualität der Hochschulen bei.

Verschiedene Hochschulen beanspruchten die vorhandenen Mittel in ganz unterschiedlichem Maße und für sehr verschiedene Zwecke. Doch bemühte sich der Forschungsrat des Nationalfonds von Anfang an darum, die gewährte Unterstützung in dem Sinn zu koordinieren, daß Doppelspurigkeiten nach Möglichkeit vermieden

wurden und ein reger Austausch zwischen den verschiedenen Forschergruppen zustande kam. Ein weiteres Anliegen war dem Nationalfonds die Bildung von Schwerpunkten und das Vermeiden unterschwelliger Bemühungen, und als Ergebnis dieser Bemühungen bestehen heute an unseren Hochschulen tatsächlich einige bemerkenswerte Forschungszentren, «Centres d'Excellence», und rückten zahlreiche Universitätsinstitute aus bescheidenem Schattendasein vor in das Licht internationaler Konkurrenz und Kooperation[3].

Und gerade hier nun, beim Ziehen dieser erfreulichen Zwischenbilanz, stoßen wir auch auf allerernsteste Schwierigkeiten. Der Nationalfonds kann diese von ihm ins Leben gesetzten und am Anfang fast ausschließlich mit eigenen Mitteln großgezogenen Kinder nicht auf alle Zeiten allein weiter ernähren. Ein Teil der Verantwortung für deren Unterhalt muß mit der Zeit an die Universitäten übergehen. Trotz der wiederholten Erhöhung der jährlichen Beiträge an den Nationalfonds reichen dessen Mittel nicht mehr aus, um sämtliche unterstützungswürdigen Forschungsgesuche zu honorieren.

Andererseits wächst der Investitions- und Betriebskostenbedarf der Universitäten rascher, als die zusätzlich zur Verfügung stehenden Millionen des Hochschulförderungsgesetzes ihn zu befriedigen vermögen. Es erscheint deshalb unumgänglich notwendig, nicht nur eine Standortsbestimmung vorzunehmen und festzustellen, wo unsere Forschung in den verschiedenen Wissensgebieten sich befindet, sondern vielmehr ein Programm zu formulieren und die Ziele zu bestimmen, für deren Erreichen öffentliche Gelder eingesetzt werden sollen. Mit anderen Worten: Wir brauchen eine schweizerische Wissenschaftspolitik.

Diese Aufgabe fällt letzlich in den Bereich des Schweizerischen Wissenschaftsrats. Diese noch junge Institution verfolgt ihre Ziele mit großem Elan und im Stil, den ihr erster Präsident, der unvergessene Max Imboden, ins Leben rief. Das Pflichtenheft des Wissenschaftsrats ist beeindruckend und in seiner Vielfalt beinah verwirrend. Ich zitiere stichwortartig einige der wichtigsten Programmpunkte:

- die Erarbeitung hochschulpolitischer Grundsätze zum Ausbau der kantonalen Universitäten und der ETH;
- die Revision verschiedener schweizerischer Hochschulerlasse;
- das Stipendienwesen;
- das Forschungswesen;
- die Politik der staatlichen Hochschulförderung;
- die Umweltsforschung;
- die Ermittlung vordringlicher Forschungsbedürfnisse und das Problem vermehrter staatlicher Förderung von industrienaher Forschung;
- die Etablierung einer nationalen Dokumentationspolitik;
- die Frage der höheren technischen Lehranstalten;
- den Ausbau bestehender und den Aufbau neuer kantonaler Universitäten;
- die Reform des Medizinstudiums und den Aufbau einer Management-Ausbildung;
- die Beteiligung unseres Landes an großen internationalen Forschungsprojekten wie Super-CERN, Fernsehsatelliten, Raumforschung, Europäisches Institut für Molekularbiologie und viele andere;
- die Erhebung einer umfassenden schweizerischen Forschungsstatistik;
- die Zusammenarbeit mit nationalen und internationalen wissenschaftlichen Dachorganisationen;
- die Koordination mit dem Schweizerischen Nationalfonds und der Abteilung für Wissenschaft und Forschung im Eidgenössischen Departement des Innern;

fürwahr, ein eindrücklicher Katalog[4]!

Liest man etwas zwischen den Zeilen, so zieht sich aber auch wie ein roter Faden durch alles hindurch eine allgemeine Problematik, auf die ich hier kurz eintreten möchte.

Mit wenig Ausnahmen beschäftigen sich mit diesen lebenswichtigen Fragen Männer und Frauen, die bereits in ihrer eigenen Berufssphäre eine übervolle Arbeitslast zu bewältigen haben und die daneben diesen zusätzlichen Aufgaben gerecht werden sollen. Wir brauchen viel mehr Leute, die sich vollamtlich solcher Tätigkeit widmen können. Die Grenzen unseres Milizsystems sind erreicht und vielfach bereits überschritten. Ich weiß, das Milizsystem ist bei uns eine beliebte und bewährte Einrichtung und wir scheuen uns vor institutionalisierter und beamteter Macht. Doch gibt es physische Grenzen der Leistungsfähigkeit des einzelnen, und wo die Arbeitsaufgabe so groß und kompliziert geworden ist wie im vorliegenden Fall, da braucht es einer sehr soliden Untermauerung des improvisierten Milizapparates durch kompetente, fachlich qualifizierte Stabsorganisationen. Diese sind bisher bei uns leider nur sehr rudimentär ausgebaut.

Ein weiterer helvetischer Faktor, der der Verwirklichung einer effektiveren Wissenschaftspolitik allüberall im Wege steht, ist der Föderalismus. Wenn man sich über so relativ einfache Probleme wie die eines interkantonal vergleichbaren Mittelschullehrgangs, eines einheitlichen Stipendienplans oder eines einheitlichen Schuljahrbeginns nicht innert nützlicher Frist einig werden kann, dann stimmt etwas am System nicht mehr. Es ist an sich ja bemerkenswert, daß die kantonalen Hochschulen sich so lange über Wasser halten konnten und daß trotz fehlender tauglicher Organisation sogar Ansätze für eine gewisse Koordination ihrer Tätigkeit zu erkennen sind. Aber es dürfte nun doch ganz klar geworden sein, daß das Hochschulförderungsgesetz in seiner jetzigen Form nicht so funktionieren kann, wie es der Gesetzgeber wollte und daß ohne eine straffere zentrale

[3] 15 Jahre Nationalfonds, *Mitteilung des Schweizerischen Nationalfonds, Nr. 4*, 1967.

[4] Schweizerischer Wissenschaftsrat, *Jahresbericht 1969*; *Mitteilungsblatt 4*, 1/70; *Mitteilungsblatt 4*, 2/70.

Organisation und weitergehende zentrale Befugnisse das angestrebte Ziel nicht erreicht werden wird. Ich zweifle daran, daß die Hochschulkonferenz, so wie sie jetzt konstituiert ist, ihre Aufgabe erfüllen kann, und die Tatsache, daß trotz der zusätzlichen Bundesmittel die Investitionsaufwendungen der kantonalen Universitäten im vergangenen Jahr gegenüber dem Vorjahr nicht nur sich nicht erhöhten, sondern sogar rückläufig waren, unterstreicht in ominöser Weise diesen Zweifel. Wenn es in anderen lebenswichtigen Sektoren der schweizerischen Öffentlichkeit, wie z.B. bei den PTT oder den Bundesbahnen, gelungen ist, die Hindernisse des Föderalismus erfolgreich zu überwinden und funktionstüchtige Organisationen zu schaffen, warum sollte das nicht auch beim Hochschulwesen und bei der Forschung möglich sein?

Dies führt nun direkt zur zentralen Problematik unserer schweizerischen Forschungspolitik: Wo sind die Anstrengungen zu konzentrieren? Nach welchen Grundsätzen müssen Schwerpunkt gebildet und Gelder verteilt werden? Wo liegen die Prioritäten und nach welchen Maßstäben muß man sie messen und die Gewichte verteilen? Wozu unterstützt der Staat überhaupt wissenschaftliche Forschung?

Ich bekannte mich bereits zur Einheit von Lehre und Forschung. Ein lebendiger Hochschulunterricht, der auf der Höhe der Zeit sein will, braucht Dozenten, die gleichzeitig auch Forscher sind, sonst werden die Vorlesungen zum Ableiern auswendig gelernter Lehrbuchauszüge. Ebenso benötigt die Forschung das Komplement der Lehre. Junge Leute, Doktoranden und junge doktorierte Mitarbeiter sind ein wesentlicher und notwendiger Faktor im Forschungsbetrieb, auch in reinen Forschungsinstituten.

Die Lehre verfolgt einen wohldefinierten Zweck, denjenigen der Ausbildung. Der Student will letzten Endes einen wissenschaftlichen Beruf erlernen, den er als selbständig Erwerbender oder als Mitarbeiter an einer Universität, einem Industrieunternehmen oder in einem öffentlichen Dienst ausüben kann. Es ist eine natürliche Tendenz und Überlieferung, die im Lande anfallenden Stellen wo möglich mit Schweizern zu besetzen, wenn auch ein gewisser internationaler Ausgleich zwischen Angebot und Nachfrage in jeder Hinsicht wünschbar erscheint und sich für alle Beteiligten günstig auswirkt. Trotzdem darf die Universität ihr primäres Ausbildungsziel nicht aus den Augen verlieren und hat die Bevölkerung, die die Hochschulen letzten Endes finanziert, ein Anrecht darauf, von diesen zu erwarten, daß sie sich bemühen, in ihren Ausbildungsprogrammen die Bedürfnisse des Landes zu berücksichtigen. Trotz der Freiheit von Lehre und Forschung scheint es mir, haben die Universitäten oder staatlichen Berufsberatungsstellen die Pflicht, junge Studenten über ihre beruflichen Chancen aufzuklären, soweit diese überhaupt voraussehbar sind. Die Entscheidungsfreiheit des einzelnen bleibt dadurch unberührt, aber er sollte wenigstens darüber informiert sein, wie gut seine Aussichten sind, dereinst in seinem gewählten Beruf arbeiten zu können. Das war auch in der Vergangenheit nicht anders. Die meisten Universitäten entstanden deshalb, weil das Land Ärzte, Lehrer, Pfarrer und Techniker brauchte, und es kann kaum die Aufgabe der Universitäten sein, zukünftige Arbeitslose auszubilden. Ein kurzes Besinnen auf diese elementare Wahrheit würde bereits helfen, gewisse Akzente zu setzen und Forschungsprioritäten festzulegen, und wohlverstanden nicht nur erste Prioritäten, sondern auch niedrigere und letzte.

Ich möchte an einem Ihnen nahestehenden Beispiel illustrieren, was ich meine. Wie Sie wissen, drängen sich heute sehr viele junge Leute zum Studium der Biochemie und Molekularbiologie, während für viele zur Zeit des Studium der Chemie weniger attraktiv erscheint. Die schweizerische chemische Industrie ist ernstlich besorgt, daß ihr in einigen Jahren die notwendigen Nachwuchsleute fehlen werden, und andererseits sehe ich voraus, daß die Schweiz zum selben Zeitpunkt mehr ausgebildete junge Biochemiker und Molekularbiologen haben wird als Universitäten und Industrie gemeinsam werden beschäftigen können. Während Biochemie und Molekularbiologie jahrzehntelang in der Schweiz unterentwickelt waren und ein großer Nachholbedarf bestand, droht die Situation sich jetzt ins Gegenteil zu wandeln. Solchen Entwicklungen beizeiten zu steuern, ist Aufgabe einer weisen Wissenschaftspolitik.

Bei den weniger dringlichen Prioritäten entscheiden dann schließlich nicht so sehr die Bedürfnisse des Landes, als vielmehr die außerordentliche Qualität des einzelnen Forschers und Hochschullehrers. Auch wenn sein Fach in der allgemeinen Ökonomie keine Rolle spielt, so strahlt das Licht seines Werkes weit über die Grenzen des Landes und ist vielleicht sogar ein besseres Aushängeschild als Edelweiß und Alphornbläser. Es muß an unseren Universitäten auch ein Platz bleiben für das absolut Schöne und Gute, für die Pflege der besten menschlichen Güter, und wir dürfen mit Recht stolz darauf sein, auch solche wirtschaftlich nicht begründbaren Gebiete zu pflegen.

Von gleichem Gewicht beim Abwägen der Prioritäten verschiedenartiger Projekte ist deren Relevanz für das Wohlergehen der menschlichen Gesellschaft. Für viele mag auch dies zu «angewandt» und utilitaristisch klingen, ist doch in der NEWTON'schen Tradition der «reinen» Wissenschaft diese Selbstzweck, ein Teil unserer Kultur und bezweckt nichts anderes als Erkenntnis und Wissen zu mehren. Aber nicht alle denken so absolut. Schon NEWTONS großer Landsmann BACON sah den Zweck wissenschaftlicher Bemühungen in praktisch greifbaren Resultaten. Fast alle sind wir in unseren Bestrebungen eine Mischung der beiden Extreme. Mir scheint, es sei keine Häresie und kein Verrat an den Idealen der Wissenschaft, die Frage nach der Relevanz wissenschaftlicher Forschung zu stellen und deren Ergebnisse in den Dienst der Menschheit und des Landes stellen zu wollen. Dem Menschen zu einem besseren Dasein

zu verhelfen, ist ein durchaus echtes und ehrliches Ziel der Wissenschaft, und es wäre pharisäerhaft, dieses Ziel vertuschen zu wollen. Grundlagenforschung, angewandte Forschung und Technologie fließen ineinander über und sind vielfältig und eng miteinander verflochten. Jede größere Forschungsinstitution braucht alle drei, um auf die Dauer ihre Aufgaben erfüllen zu können[5].

Zweifellos ist es die auf BACONscher Philosophie beruhende Einstellung der Wissenschaft gegenüber, die die öffentliche Hand in erster Linie dazu bewegt, Forschung zu unterstützen. Doch basieren fast alle technologischen Entwicklungen auf Erkenntnissen der Grundlagenwissenschaften und ohne solche gäbe es keine Fortschritte in angewandten Gebieten wie der Medizin, der Landwirtschaft, der Elektronik, der Energiewirtschaft und vielen anderen. Wichtig ist, daß beim Gewichten und Setzen von Prioritäten diese intime Verflechtung und Interdependenz voll und ganz erkannt und ausgesprochen wird. Es wäre ebenso verfehlt, ausschließlich kurzfristigen technologischen Projekten den Vorzug zu geben, weil sie unmittelbare Nutzanwendung versprechen, als langfristige Grundlagenprojekte allein deshalb zu befürworten, weil sie vielleicht dereinst spätere Nutzanwendung ermöglichen. Es ist Aufgabe der Wissenschaftspolitik, die beiden im Gleichgewicht zu halten und dafür zu sorgen, daß der Gesamtaufwand in einem tragbaren Verhältnis zur personellen und materiellen Leistungsfähigkeit des Landes bleibt. Daneben muß aktive Wissenschaftspolitik darum besorgt sein, daß bisher vernachlässigte Gebiete, deren Pflege die Bedürfnisse der Bevölkerung erheischen, aufgegriffen und fachkundig bearbeitet werden.

Dies bringt mich zu zwei Beispielen, über die heute sehr viel geschrieben und geredet wird: die Sozialwissenschaften und die Umweltsforschung[6].

Daß es dringend notwendig ist, die Sozialwissenschaften zu pflegen, wird niemand bestreiten. Aber leider arbeiten die Sozialwissenschaftler bisher in relativer Isolierung. Zwischen ihrer Wissenschaft und den etablierten, klassischen Disziplinen klafft ein breiter Graben. Gegenseitig betrachten sie sich mit Mißtrauen und die Bemühungen, sich besser zu verstehen und sich einer gemeinsamen Sprache zu bedienen, sind gering. Es gibt eine verbindliche wissenschaftliche Methodik und ein wissenschaftliches Denken, die über die Fachgrenzen hinausreichen, und es ist bedauerlich, daß von keiner Seite Anstrengungen unternommen werden, die Trennwände niederzureißen. Ebenso bedauerlich ist der Umstand, daß von einer falsch interpretierten und zum Teil unwissenschaftlich betriebenen Soziologie, die aus dem Rahmen der *Universitas literarum* herausgerissen scheint, ein Teil der Jugend das Heil erwartet. Sie sieht die Soziologie im Gegensatz zur übrigen Wissenschaft – was diese gewiß nicht sein soll und nicht sein will – und benützt sie als Alibi für einen Nihilismus, der jegliche Wissenschaft und Technik in Bausch und Bogen ablehnt.

Wir wissen, was die Jugend bewegt. Die Probleme, die unsere Gesellschaft bedrohen, sind wahrhaft enorm: Überbevölkerung, Armut, der immer wieder bedrohte Weltfrieden, die Verschmutzung und Verseuchung der Umwelt, Hunger und Einsamkeit, das Alter, der Zerfall der Städte und die Verwüstung des Landes, der Raubbau an Wäldern und Bodenschätzen, die Auswüchse der Konsumgesellschaft – unser ganzes entseeltes Dasein.

Aber ist es angängig, all dies in einer Kurzschlußreaktion einer voranstürmenden Technologie in die Schuhe zu schieben und die Lösung darin zu suchen, diese Technologie einfach über Bord zu werfen und das Heil in einer Rückkehr zur Existenz des Höhlenmenschen zu suchen? Seit Anbeginn haben Wissenschaft und Technik die Welt verändert. Die Entdeckung und Nutzbarmachung des Feuers, die Erfindung des Schießpulvers und der Buchdruckerkunst, des Telegraphen und der Eisenbahn, die Entdeckungen von COLUMBUS und von PASTEUR zeitigten für die Existenz der Menschheit Folgen, die in ihren Auswirkungen in nichts hinter denjenigen der technologischen Errungenschaften der letzten Jahrzehnte zurückstehen. Des Menschen Drang zum Entdecken und Erfinden läßt sich nicht drosseln, und es gibt auch keine Dauerlösungen für soziologische Probleme. Eines löst das andere ab und jede Neuerung stellt neue, unerwartete Fragen. Was nottut, ist ein enger Schulterschluß zwischen Sozial-, Natur- und Geisteswissenschaften. Probleme dieser Komplexität lassen sich nur auf interdisziplinärer Basis lösen, und es wäre eine vordringliche Aufgabe schweizerischer Wissenschaftspolitik, solche Zusammenarbeit aktiv zu fördern. Die bisherigen Ansätze sind in jeder Hinsicht bescheiden.

Eine solche Zusammenarbeit haben gewiß auch die Befürworter der Umweltsforschung im Sinn, doch möchte ich mir hierzu ein Wort der Warnung gestatten. Mir scheint, zur ersten Sanierung unserer bedrohten Umwelt brauchte es im Augenblick weniger Forschung als den Mut und den Willen, Forschungsergebnisse, die schon lange vorliegen, in die Tat umzusetzen und mit deren Realisierung zu beginnen. Es gibt bereits brauchbare Methoden, um Luft- und Gewässerverschmutzung zu verhindern oder doch wesentlich zu vermindern. Sie in die Tat umzusetzen kostet aber Geld, Aufwendungen und Opfer, und der Bürger muß sich klar darüber sein, daß er letztlich die Rechnung dafür zu bezahlen hat. Es ist nicht, wie behauptet wird, die Gewinnsucht der Industrie oder die Indifferenz der Behörden, die diesen Verbesserungen im Wege steht. Letzten Endes werden die anfallenden zusätzlichen Kosten auf den Bürger abgewälzt, und in irgendeiner Form, sei es als Konsument oder als Steuerzahler, muß er die Rechnung begleichen. Er muß bestimmen, wieviel ihm saubere Luft, reines Wasser und Freiheit von Lärm und Schmutz wert sind. Selbstverständlich ist zusätzliche Forschungsarbeit notwendig, und unter dem Druck der öffentlichen Meinung

[5] A.M. WEINBERG, In Defense of Science, *Science 167* (1970) 141–5.
[6] A. ETZIONI, The Wrong Top Priority, *Science 168* (1970) 921.

wird auch die Privatindustrie zu vermehrten Leistungen in dieser Hinsicht angefeuert. Aber was jetzt nottut, ist nicht primär Forschung, es sind politische Akte zur Realisierung der bereits erarbeiteten Forschungsergebnisse, die entwicklungsbereit zur Verfügung stehen.

So kommt ein neues Moment in die Wertskalen, die die Prioritäten wissenschaftlicher Forschung bestimmen: der soziale Wert eines Forschungsprojektes für die Bevölkerung, und es ist eigentlich erstaunlich, daß die Soziologie im Schweizerischen Wissenschaftsrat bisher nicht vertreten ist.

Es ist nicht möglich, im Rahmen dieser Ausführungen alle Probleme zu berühren, die ich erwähnen müßte, um mehr als nur skizzenhaft die Situation zu schildern. Immerhin sollte das Gesagte genügen, um einen Begriff der verwirrenden Vielfalt und Komplexität zu geben, denen sich unsere verantwortlichen Stellen gegenüber sehen. Es ist klar, daß unsere Mittel nicht ausreichen, um allen Bedürfnissen gerecht zu werden und daß wir viel mehr als bisher gezwungen sein werden, selektiv vorzugehen.

Mit der kürzlich erfolgten Gründung einer dem Nationalfonds angegliederten Forschungskommission für die Gesundheit haben die Räte und der Bundesrat deutlich zum Ausdruck gebracht, daß die Gesundheitsforschung besonders zu pflegen sei. Für den Anfang werden wohl die zu diesem Zweck zusätzlich bewilligten Kredite genügen, es ist aber durchaus möglich, daß später Geldmittel in diese Richtung abgeleitet werden müssen, die bisher anderen Zwecken dienten.

Es gibt Wissenschaftszweige, die derart kostenintensiv sind, daß wir es uns versagen müssen, an deren Erforschung teilzunehmen. So bedauerlich das auch ist, ich glaube, ein kleines Land wie die Schweiz hat keine andere Wahl.

Es gibt Gebiete, auf denen wir uns arg zersplittert haben und wo eine Konzentration unumgänglich ist. Nicht jede Universität kann es sich mehr leisten, jedes Fach vertreten zu haben, besonders dann nicht, wenn teure Installationen und große Personalaufwendungen damit verbunden sind. Für gewisse Disziplinen würde es durchaus genügen, sie an einer einzigen Hochschule vertreten zu sehen, anstatt sie wie bisher an zwei oder drei Universitäten unterschwellig dahinserbeln zu lassen. Durch Konzentration und Schaffung der notwendigen kritischen Masse an *einem* Ort würden Unterricht und Forschung beträchtlich gewinnen. Zur Vornahme solcher Operationen fehlen aber zur Zeit die notwendigen Organe und Kompetenzen, sowohl auf der Ebene des Bundes wie der Kantone. Nur wer wirkliche Kompetenzen besitzt, kann wirkungsvoll koordinieren. Föderalismus, Tradition und eifersüchtig bewachte Privatgärtlein können zu formidablen Hindernissen werden!

Ich bin überzeugt, daß wir in der Zuteilung von Mitteln selektiver werden müssen. Bei der Wahl eines mit größerem Aufwand zu unterstützenden Projekts sollten folgende Kriterien den Ausschlag geben:

- dessen eigener wissenschaftlicher Wert und dessen Möglichkeiten, andere Wissenschaftszweige zu befruchten;
- dessen sozialer Wert für die Gesellschaft;
- dessen potentieller Nutzen für die nationale Wirtschaft und Industrie;
- und schließlich die Qualitäten der Forscher und des Forschungszentrums, die sich um die Mittel bewerben[7].

Wenn die Geldmittel nicht ausreichen, um sämtliche Ansprüche zu befriedigen – und das ist leider heute der Fall – ist es zudem unumgänglich, ausgewählte Schwerpunkte zum Nachteil anderer Gebiete zu fördern. Ein altes Forschungsprojekt zu drosseln ist bekanntlich sehr viel schwieriger als ein neues aufzubauen. Niemals jedoch darf man aber gleichzeitig dabei vergessen, daß wissenschaftlicher Fortschritt weitgehend unvorhersehbar ist, und stets sollten Reservemittel zur Verfügung bleiben, um neuen, imaginären, originellen Forschergruppen eine Anfangschance zu geben. Fürwahr, die Aufgabe ist keine leichte!

Der gesamte Forschungsaufwand der Schweiz betrug im Jahre 1968 etwa anderthalb Milliarden Franken, was etwa 2,3% des Bruttosozialproduktes entspricht. Die Zuwachsrate im letzten Jahrzehnt lag bei nicht weniger als 15% pro Jahr. Diese Zahlen sind eindrücklich. Dabei ist allerdings zu bemerken, daß drei Viertel dieser Gelder auf die Forschungs- und Entwicklungsausgaben der Privatindustrie entfielen und nur ein Viertel von Bund und Kantonen beigesteuert wurde[8]. Im Privatsektor wiederum bestritt die chemische Industrie mit etwa 60% den Löwenanteil, etwa 30% verausgabte die Maschinenindustrie und die restlichen 10% verteilten sich auf die übrigen Industriezweige.

Diese Aufschlüsselung gibt zu denken. Der Beitrag der öffentlichen Hand an den Gesamtaufwand für Forschung und Entwicklung war eher bescheiden und muß zweifellos in naher Zukunft ganz wesentlich größer werden, sollen unsere Hochschulen weiterhin ihrer Aufgabe gerecht werden können. Dies betrifft sowohl die Zuwendungen an den Nationalfonds wie auch die Zuschüsse an die ETH und die kantonalen Universitäten. Eine Erhöhung dieser Beiträge verpflichtet aber auch, die organisatorischen Grundlagen zu schaffen, die eine bestmögliche rationelle Verwendung der Mittel gestattet, und zwar denke ich dabei sowohl an die bereits geforderten zentralen Organisationen wie auch an diejenigen der kantonalen Universitäten, wo in den wenigsten Fällen die innere Organisation mit dem stürmischen Wachstum Schritt hielt und wo in verzweifelnd langsamem Tempo

[7] Science Research Council (Brit.), *Selectivity and concentration in support of research, 1970.*

[8] Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, *Eingabe an den Vorsteher des Eidgenössischen Departements des Innern*, Dezember 1968;
UNESCO-Dokumentation, Science Policy and the European States, *Unesco/Minespol 3* (1970);
Statistics on Research and Experimental Development Activities (1967), *Unesco/Minespol 5* (1970).

nach besser genügenden Strukturen gesucht und gefeilscht wird[9].

Die Privatindustrie verwendet die selbsterarbeiteten Mittel, die sie in Forschung und Entwicklung fließen läßt, letzten Endes für eine produkteorientierte Zweckforschung. Aber sie tut es, wo sie es vermag, in großzügiger und umfassender Weise. Zahlreiche Industrielaboratorien bearbeiten Projekte, die sich in nichts von Arbeiten unterscheiden, die in Hochschullaboratorien ausgeführt werden. Seit langem bestehen auch in der Schweiz zwischen Industrie und Universität enge und freundschaftliche Beziehungen, ein Verhältnis, um das man uns vielerorts im Ausland beneidet und aus dem beide Partner Anregung und Nutzen ziehen. Beide müssen gewisse Konzessionen machen, damit diese Partnerschaft gedeihen kann. Die Industrie muß ihre Türen öffnen und etwas von der traditionellen Geheimniskrämerei aufgeben, und die Universitäten müssen etwas von einem allfällig noch vorhandenen überholten akademischen Dünkel abgeben. Leider bestehen Anzeichen, daß auf Grund ideologischer Vorurteile gewisser Studenten und Dozenten dieses gute Verhältnis leiden könnte. Dies wäre nicht nur bedauerlich, es wäre vielmehr katastrophal für die Zukunft der schweizerischen Wissenschaft. Wir sahen, wie relativ bescheiden der Anteil der öffentlichen Hand am Gesamtforschungsaufwand der Schweiz ist, und wir wissen, wie schwierig es ist, diese Hand ein wenig weiter in die Tasche greifen zu lassen. Es gibt in der eingeschlagenen Richtung keinen Weg zurück, und das Wohlergehen unseres Landes ist untrennbar mit dem weiteren Gedeihen unserer Industrie verknüpft, auch auf dem Forschungssektor. Eine noch engere Zusammenarbeit zwischen den beiden Partnern drängt sich geradezu auf. Nur so vermögen wir zu bestehen, ohne die gesamte Sozialstruktur unseres Landes umstürzen und mühselig neu aufbauen zu müssen. Wer dies nicht einsehen will, scheint mir, sei schlecht beraten.

Ich komme zur letzten der gestellten Fragen: Warum soll der Staat überhaupt Forschung unterstützen? Die Antwort ist einfach. Forschung ist ein wesentlicher Teil unserer ganzen Kultur, sie ist der Ausdruck einer der natürlichsten und vornehmsten Triebe des Menschen, seinem Drang, ins Unbekannte vorzustoßen und es zu entdecken.

Forschung fördert Werte, die das Leben des Menschen bereichern und verschönern. Sie fördert Erkenntnisse, deren Anwendung für den Menschen von unmittelbarem Nutzen sind. Sie bringt bessere und reichere Ernährung, Schutz vor Krankheit und frühzeitigem Tod, Erschließung von Energiequellen. Aber sie fördert auch Werte, deren Nutzanwendung in weiter Ferne liegt oder gar nie kommt, die aber um ihrer selbst willen wert sind, gefördert zu werden und die die Säulen des von der Menschheit errichteten Kulturgebäudes sind. Die Verpflichtung, Forschung um ihrer selbst willen ebenso wie für die praktischen Werte, die sie fördert, zu unterstützen, scheint selbstverständlich zu sein. Hoffen wir deshalb, daß eine weise Forschungspolitik es den Forschern unseres Landes ermöglichen wird, mit ihren Mitteln das beste zu schaffen.

[9] R. Deppeler, *Strukturprobleme der Universität*, Eidgenössisches Statistisches Amt (1969);
Orbis Scientiarum, Dokumentation zur Hochschulreform III, Nr. 8 (1970);
K. Schmid, Zur hochschulpolitischen Lage heute, *Neue Zürcher Zeitung*, Nr. 135 (22. 3. 1970).

*Chinophthalone**

Von B. K. Manukian und A. Mangini
Laboratorio dei composti organici contenenti eteroatomi del C. N. R., Ozzano Emilia (Bologna)

Summary

A review of the dyestuft class of the quinophthalones is given. Synthesis, reaction, recent structure investigations and various applications are discussed.

Einleitung

Das Gebiet der Chinophthalone hat sich in den letzten fünfzehn Jahren ungewöhnlich schnell entwickelt. Der Grund dafür wird wohl in erster Linie darin zu suchen sein, daß man bei ihnen die Möglichkeit der Verwendung zur Färbung von Kunstfasern [1] und Plastmassen entdeckte, und in zweiter Linie lassen sich diese Farbstoffe einfach und preisgünstig herstellen.

Eine summarisch abgefaßte Arbeit über dieses Gebiet wurde vor nicht allzu langer Zeit publiziert [2]. Dabei wurden aber gewisse fundamentale Zusammenhänge und vor allem die physikalisch-chemischen Untersuchungen in dieser Farbstoffklasse nicht berücksichtigt. In Anbetracht der Vielfalt der Chinophthalon-Abkömmlinge und ihrer interessanten färberischen Eigenschaften haben wir dieses Übersichtsreferat so abgefaßt, daß Aspekte in Erscheinung treten, welche als Anregung für weitere Untersuchungen in dieser Reihe dienen könnten. Ferner hoffen wir, daß auch neu erscheinende Lehrbücher über die Farbenchemie diese «Chinophthalon-Expansion» in Betracht ziehen, den Stoff entsprechend behandeln werden und daß sie *last but not least* endlich aufhören werden, veraltete Chinophthalon-Formeln abzudrucken (siehe z. B. [3]).

Allgemeines über die Darstellung der Chinophthalone

Chinophthalone können im Prinzip durch einfaches Zusammenschmelzen von Chinaldin und Phthalsäureanhydrid bzw. deren Derivate im Gegenwart von Zinkchlorid oberhalb 200 bis 220° [4,5,6,7][1] hergestellt werden. Der Katalysator scheint eher eine Verminderung der Ausbeute zu bewirken [6]. In einigen Spezialfällen wird Phosphorsäure als Kondensationsmittel verwendet [9]. Viel sauberer lassen sich hingegen die Kondensationen in hochsiedenden, inerten Lösungsmitteln wie *o*-Dichlorbenzol [10], Trichlorbenzol [11,12], Nitrobenzol [9,12,13] und α-Chlornaphthalin [13] auch ohne Katalysator ausführen.

Über die direkte Halogenierung und Nitrierung des Chinophthalons ist wenig zu berichten. So ergibt z. B. die Bromierung des Farbstoffes in Eisessig ein stabiles, farbloses Monobromderivat [14]. Unter drastischen Bedingungen läßt sich 3′-Hydroxychinophthalon mit elementarem Brom in 4′-Stellung bromieren [15]. Nach Zalukajevs liefert die Nitrierung von Chinophthalon in Eisessig eine Mononitroverbindung [14a, 16]. Am meisten ist die Sulfonierung bearbeitet worden. Je nach Menge des verwendeten Oleums, sowie Temperatur und Dauer der Reaktion lassen sich eins bis drei Sulfonsäure-Gruppen in die Chinophthalonmolekel einführen [7,17,18]. Laut einer Patentschrift liefert die Pyrolyse des Anlagerungsproduktes von Schwefeltrioxid an Chinophthalon eine Chinophthalon-monosulfonsäure [19]. Die direkten Sulfonierungen ergeben im allgemeinen Gemische, wobei die Stellung der einzelnen Sulfonsäuren unbekannt ist. Ihre Trennung, Reinigung und Analyse ist denn auch schwer und zeitraubend [20,21]. Will man hingegen die Sulfonsäuregruppe an einer bestimmten Stelle des Farbstoffes vorfinden, so muß sie schon in das entsprechende Ausgangsprodukt eingeführt werden. Die anschließende Kondensation erfolgt dann zweckmäßig in Dimethylformamid [22].

Generell werden die Abkömmlinge des Chinophthalons so hergestellt, daß man die entsprechenden Derivate des Chinaldins bzw. des Phthalsäureanhydrids zusammen reagieren läßt. Die dabei resultierenden Produkte können dann u. U. weiter umgesetzt werden.

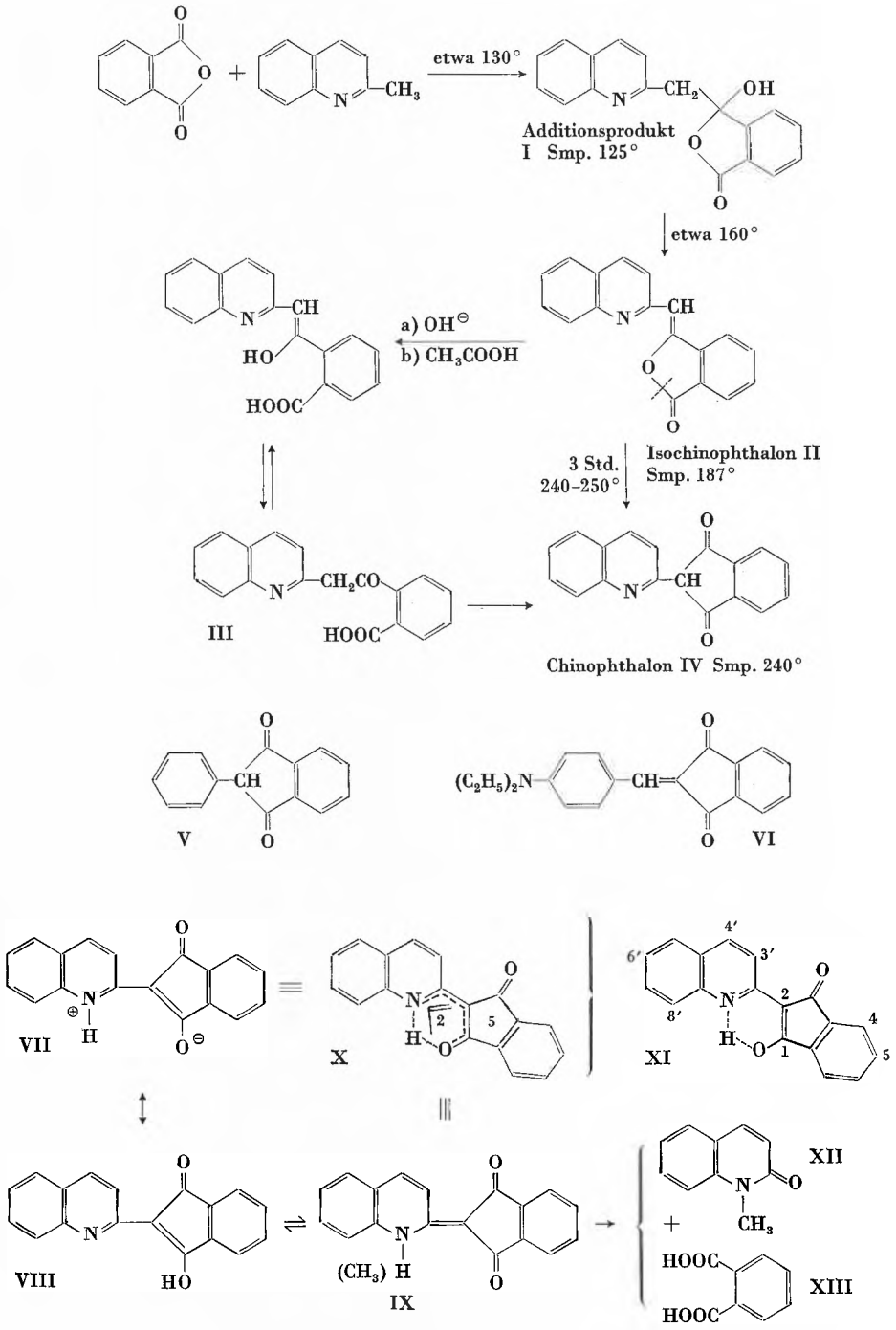
Struktur

Im Jahre 1883 versuchte erstmals Jacobsen die Konstitution des Chinophthalons zu postulieren [4a]. Auf Grund von Abbaureaktionen mit rauchender Salzsäure und Salpetersäure gelangte er zur Auffassung, daß der Farbstoff eine symmetrische Struktur aufweisen muß. Eibner stellte anhand zahlreicher Untersuchungen einen plausibleren Bildungsmechanismus des Chinophthalons auf [23]. Nach ihm lagert sich primär die aktive Methylgruppe des Chinaldins bei etwa 130° an das Carbonyl des Phthalsäureanhydrids unter Bildung einer Additionsverbindung (I) [14] an. Bei etwa 160° spaltet nun diese ihrerseits Wasser ab und bildet das gelbe Isochinophthalon (II) [5]. Eine alkalische Ringöffnung des γ-Lactons II und anschließendes Ansäuern mit Eisessig ergibt die goldgelbe Chinolyl-acetophenon-*o*-carbonsäure III. Beim Erhitzen von III wird kein Isochinophthalon zurückgebildet, sondern es entsteht vielmehr das Chinophthalon (IV) vom Smp. 240° [24]. Im weiteren wurde beobachtet, daß das Isochinophthalon schon beim Erwärmen oberhalb 240° sich in Chinophthalon um-

* Eingegangen am 6. Juni 1970.
[1] Vgl. auch die Arbeiten von Hamana und Yamazaki [8].

lagert. Der Umstand, daß Isochinophthalon (II) durch Einwirkung von Alkoholaten in Chinophthalon übergeht [25], sowie die Bildung von Chinophthalon-Natrium (hergestellt aus Chinophthalon und metallischem Natrium) ohne Umwandlung ließen diese Struktur IV weitgehend verständlich erscheinen [25, 26].

Nun läßt sich aber nach WIZINGER die intensiv gelbe Farbe des Chinophthalons mit der vermuteten β-Diketonformel IV nicht im Einklang bringen [27]. Die Verbindung müßte auf Grund der vorgeschlagenen Formel farblos sein, denn 2-Phenyl-indandion-1,3 (V) ist farblos, während 2-Benzyliden-indandion (VI) rot ist. Neuerdings haben IR-spektroskopische Untersuchungen in dieser Reihe diese β-Diketon-Formulierung mit Sicherheit ausgeschlossen (keine C=O-Absorption oberhalb 1700 cm^{-1}) [12]. Der experimentelle Beweis, daß hier eine enolische (VIII) bzw. eine «indigoide» (IX) Struktur vorliegt, stammt von KUHN [28]. Nach ihm zeigt die Chinophthalon-Analyse nach ZEREWITINOFF glatt *ein* aktives H-Atom an. Die roten, leicht hydrolysierbaren Alkalisalze lassen sich von der Enolform VIII ableiten. Die oxydative Spaltung des N-Methyl-chinophthalons mit



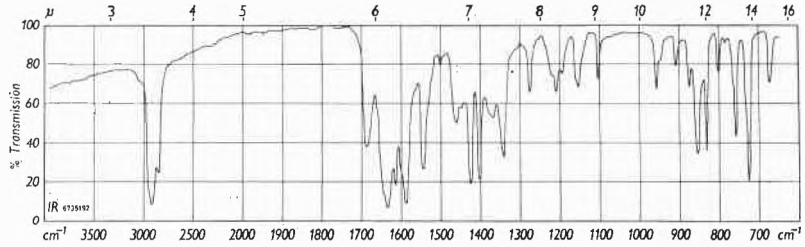


Abb. 1. IR-Spektrum von Chinophthalon (XI) in Nujol

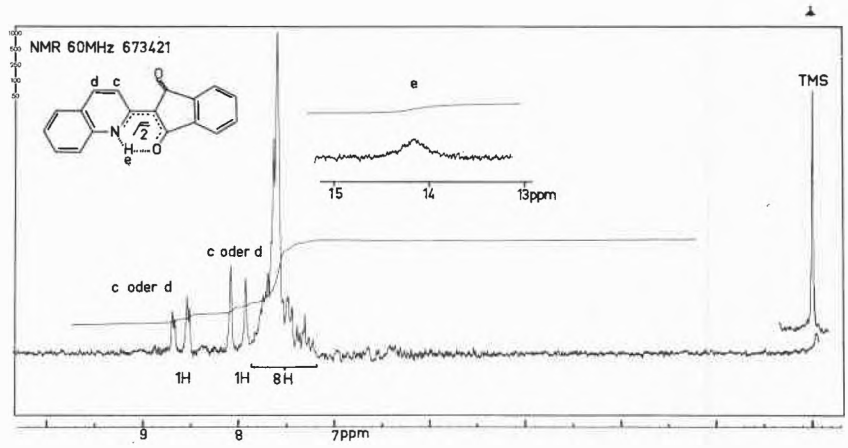


Abb. 2. NMR-Spektrum von Chinophthalon (XI) in $CDCl_3$

Salpetersäure ergab N-Methyl-chinolon-(2) (XII) und Phthalsäure (XIII), was auf die Imino-Struktur hinweist. Die Resonanz-Struktur würde somit die Farbigkeit und die Betain-Struktur VII den hohen Schmelzpunkt des Farbstoffes erklären, wobei «keine innermolekulare, vollständige Absättigung der Ladungen stattfindet». Im weiteren wäre nach KUHN «die Stabilität der Enolform im kristallisierten und gelösten Zustand dem zyklisch gebundenen tertiären Stickstoffatom zuzuschreiben» [28][2].

Nun deuten IR- und NMR-Aufnahmen darauf hin, daß das betreffende Wasserstoffatom weder am Stickstoff noch am Sauerstoff sitzt, sondern einfach zwischen den beiden Heteroatomen N und O «eingeklemmt» ist, wobei man sich die beiden Doppelbindungen in diesem neuen Sechsring verteilt vorstellen müßte (X) [12]. Dieses «Chinophthalon-Proton» bildet nun eine beidseitig stark gebundene, intramolekulare H-Brücke derart, daß man es im IR-Spektrum nicht vorfindet[3] (vgl. Abb. 1). Erst bei der NMR-Aufnahme bei etwa 14 ppm läßt sich dieses Wasserstoffatom registrieren (vgl. Abb. 2). Dadurch wird die Annahme einer stabilen Enolgruppe und einer zyklischen Bindung des Stickstoffatoms bestätigt. Im weiteren lassen sich mit diesem für das Chinophthalon äußerst charakteristische Proton alle bis jetzt bekannten Eigenschaften des Farbstoffes, wie geringe Löslichkeit, verhältnismäßig hoher Schmelzpunkt, Bildung von Alkalisalzen, Bildung von N-Methyl-chinophthalon usw., erklären. Daß im Chinophthalon «auch unter scharfen Bedingungen nur eine Carbonylgruppe nachzuweisen ist» [28], findet ihre Bestätigung dadurch, daß man im IR-Spektrum die C=O-Frequenz erst bei 1680 cm^{-1} antrifft [12] und nicht unterhalb 1640 cm^{-1}, wie für ein ausgesprochenes Keto-Enol-System[4] zu erwarten wäre. Daß die beobachtete Wellenzahl 1680 cm^{-1} wirklich vom Carbonyl des Fünfringketons stammt, läßt sich durch

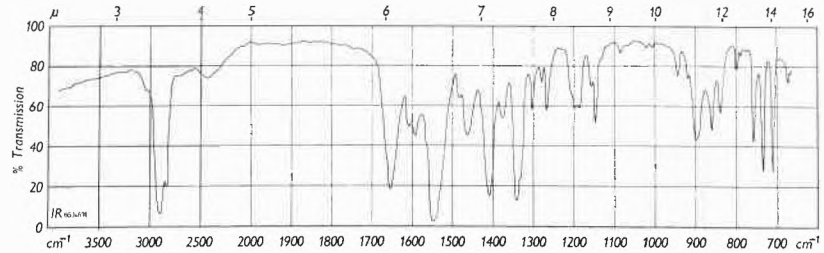


Abb. 3. IR-Spektrum von 3′-Hydroxy-chinophthalon (XXX) in Nujol

[2] Weitere Hinweise über die Konstitution des Chinophthalons vgl. [29].

[3] Solche Fälle sind nicht neu; vgl. z.B. den Fall der Hydroxyanthrachinone [30].

[4] Über Keto-Enol-Absorption vgl. [31].

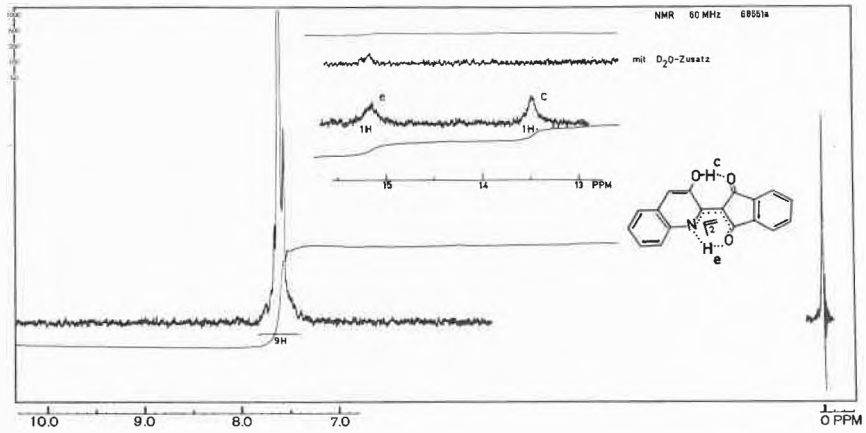
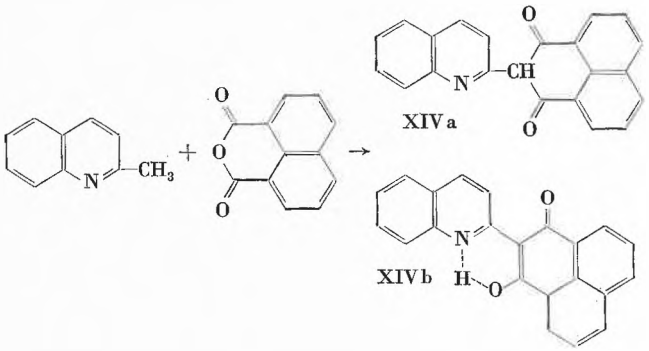


Abb. 4. NMR-Spektrum von 3′-Hydroxychinophthalon (XXX) in $AsCl_3$

die Einführung einer Hydroxylgruppe in 3′-Stellung bestätigen. Dann bildet sich nämlich eine neue intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen dem OH und dem C=O des Fünfrings, was in einem Frequenzabfall von etwa 30 cm^{-1} zum Ausdruck kommt (vgl. Abbildungen 3 und 4) [12,13].



Chinonaphthalone

Ähnlich dem unsubstituierten Chinophthalon (XI) läßt sich durch Umsetzung von Chinaldin mit Naphthalsäureanhydrid das Chinonaphthalon (XIV) herstellen [18c,32,33,34][5]. Die Vermutung, es käme beim letzteren eher die β-Diketon-Struktur XIVa in Frage [33], konnte mit IR und NMR nicht bestätigt werden [12]. Vielmehr sind hier ähnliche Verhältnisse zu finden wie beim Chinophthalon (XI). Das Erscheinen des «Chinonaphthalon-Protons» im NMR-Spektrum bei etwa 19 ppm deutet eher auf die Struktur XIVb hin (vgl. Abb. 5). Der Umstand, daß das Chinophthalon XI

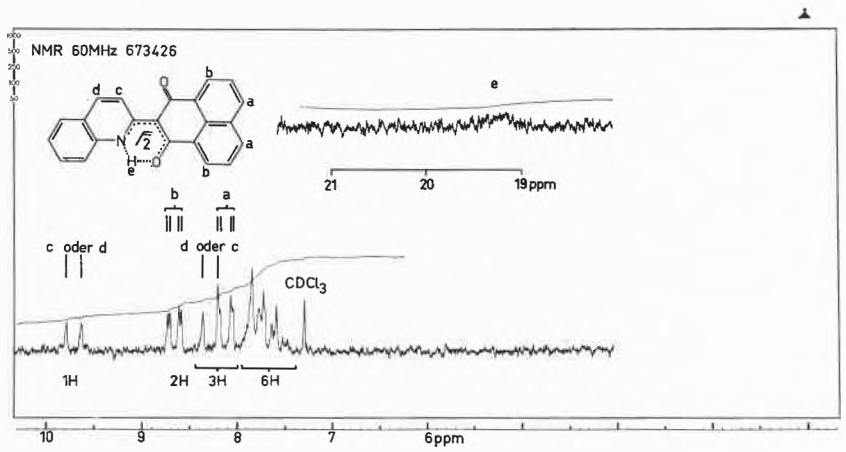


Abb. 5. NMR-Spektrum von Chinonaphthalon (XIVb) in $CDCl_3$

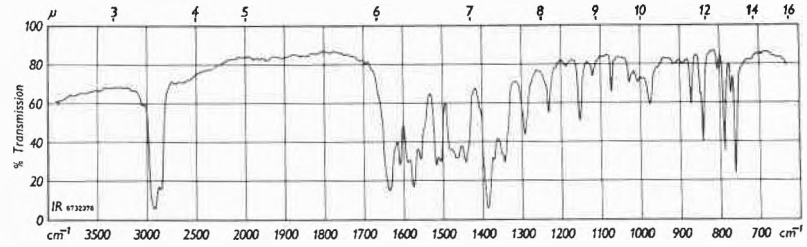
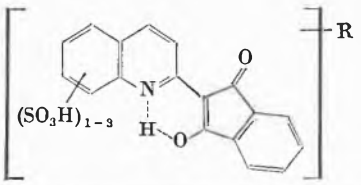


Abb. 6. IR-Spektrum von Chinonaphthalon (XIVb) in Nujol

[5] Über Kondensationen von Chinaldin mit Diphensäure-anhydrid bzw. von α-Picolin mit Phthalsäureanhydrid vgl. [35] bzw. [9,24,26].

Tabelle 1. Zur Gruppe von *CI Acid Yellow 3* gehörende Handelsfarbstoffe[10]



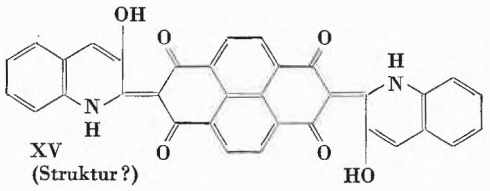
Quinoline Yellow 2S (alte Bezeichnung)
R = H, (selten CH_3)

CI 47005	Handelsname	Firma
CI Acid Yellow 3	11641 Yellow	D.F. Anstead Ltd., Romford (Essex)
	Chinaldingelb O	Sandoz
	Quinoline Yellow 2SF	Sandoz
	Chinoline Yellow 4G	Geigy
	Erio Chinoline Yellow 4G	Geigy
	Calcocid Chinoline Yellow W	Calco Chem. (Cyanamid)
	Acid Leather Yellow 7GF	Ciba, Clayton
	Quinoline Yellow A	ICI
	Quinoline Yellow	Paul Entrop, Fabrique Belge de Matières Colorantes
	Quinoline Yellow extra-greenish	Nederlandsche Verf. en Chem. Fabr. N.V., Delft, Holland
CI Food Yellow 13	Ariavit Yellow 3.75	Durand & Huguenin (Sandoz)*
EWG-Katalog: *E104*	Ariavit Yellow 3.13 (Al-Salz)	Durand & Huguenin (Sandoz)*
	Canary Yellow Geigy	Geigy
	D & C Yellow Nr. 10	H. Kohnstamm & Co., Brooklyn (N.Y., USA)
D & C Yellow 10	Ariabel Yellow 12.10	Durand & Huguenin (Sandoz)*
Col. for Cosmetics	Ariabel Yellow 12.12	Durand & Huguenin (Sandoz)*

* Hat die Produktion jetzt Williams, Hounslow (England), überlassen.

(Fünfringketon) eine C=O-Bande bei etwa 1680 cm^{-1} aufweist und das Chinonaphthalon XIV (Sechsringketon) eine solche bei etwa 1635 cm^{-1} (Verminderung um 45 cm^{-1}), ist nicht nur auf die enolische Natur des Farbstoffes zurückzuführen, sondern schließt in sich auch den Übergang vom Fünfring zu einem Sechsring ein (vgl. Abb. 6). Bekanntlich ist eine Ringerweiterung im allgemeinen mit einem Frequenzabfall verbunden [36].

Eine gewisse Unklarheit herrscht bei den Chinonaphthalonen der Naphthalin-tetracarbonsäure-Reihe [34, 37]. So z.B. zeigt die Verbindung XV im IR-Spektrum (Nujol) ein Dublett bei 1770/1735 cm^{-1}, was sehr wahrscheinlich auf die Aufhebung der Planarität zurückzuführen ist[6].



XV
(Struktur?)

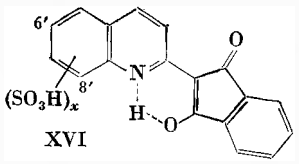
Chinophthalon-Farbstoffe

In bezug auf chemisch-applikatorisches Verhalten lassen sich die Chinophthalon-Farbstoffe in drei Gruppen einteilen: anionische, kationische und neutrale (nichtionische).

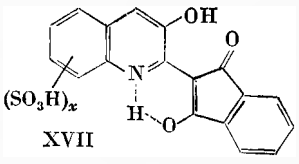
[6] Im Sichtbaren weisen die Spektren der 3'-Hydroxychinophthalon-Abkömmlinge im Vergleich zu denjenigen ihrer entsprechenden hydroxylfreien Derivate einen hypsochromen Effekt auf [38].

a) Anionische

Diese Gruppe umfaßt die Sulfon- und Carbonsäure-Derivate des Chinophthalons. Das bekannteste unter ihnen: *Chinolingelb 2S* (XVI) *(CI Acid Yellow 3)*, ein disulfoniertes Chinophthalon, wurde schon sehr früh als saurer Wollfarbstoff verwendet. Gelegentlich färbt man damit Seide und Nylon, und zwar dort, wo die Lichtechtheit keine Rolle spielt ($L = 2$, waschunecht). Als grünstichiger, gelber Papierfarbstoff besitzt *2S* keine große Substantivität. Sein Ba-Salz diente eine Zeitlang als billiger Tapetenfarbstoff. Noch heute wird dieses Produkt XVI, bekannt als *Ariavitgelb 3.75* (Durand & Huguenin), zum Färben von Teigwaren, Puddingpulver,



XVI

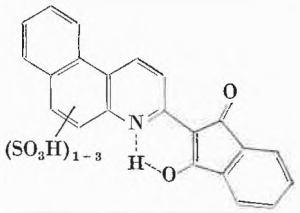


XVII

Zuckerwaren, Limonaden, Glace und Senf verwendet. Als Lebensmittelfarbstoff *(CI Food Yellow 13,* EWG-Katalog: *E 104)* ist er ungiftig, sofern er kein freies Chinaldin enthält [39]. Über die Handelsfarbstoffe, welche zur Gruppe des *Acid Yellow 3* gehören, vgl. Tabelle 1.

Durch die Einführung von Chlor in 6'-Stellung *(Chinolingelb PN, CI Acid Yellow 2,* CI 47010) [40] bzw. in 8'-Stellung *(Chinolingelb H,* CI 47015) [41] ließ sich die Lichtechtheit leicht verbessern [42]. Andere Sub-

Tabelle 2. Zur Gruppe von *CI Acid Yellow 5* gehörende Handelsfarbstoffe[10]



Quinoline Yellow KT extra konz.
(IG-Farben, alte Bezeichnung)

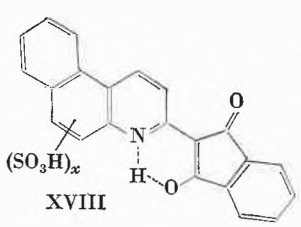
Quinoline Yellow GP
(neue Bezeichnung)

CI 47035	Handelsname	Firma
CI Acid Yellow 5	Quinoline Yellow KT	ICI
	Papierechtgelb KT	BASF
	Sulfacid Yellow 5J	Compagnie Francaise des Matières Colorantes, Paris
	Pergacid Yellow 4GAL	Ciba
CI Direct Yellow 5	Chinoline Yellow KT	Sandoz
	Durazol Paper Yellow KT	ICI
	Quinoline Yellow P	Geigy
	Direct Chinoline Yellow P	Ciba
	Phenamine Pure Yellow 6G	Geigy

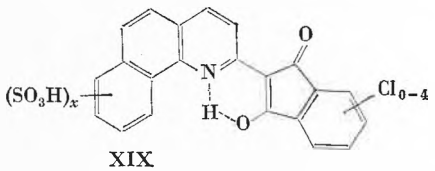
stituenten, wie Phenyl, *p*-Chlorphenyl usw., brachten nichts Wesentliches [43].

Eine sprunghafte Aufbesserung der Lichtechtheit erreichte man durch Einführung einer Hydroxylgruppe in die 3-Stellung des Chinaldinringes. Das wohlbekannte *Supralichtgelb GGL* (XVII), ein sulfoniertes 3′-Hydroxychinophthalon, wurde als saurer Wollfarbstoff mit einer Lichtechtheit von über 7 in den Handel gebracht [18a]. Über die Gründe dieser außerordentlichen Echtheit war man seiner Zeit nicht ganz im klaren. Einzig wurde festgestellt, daß dieses Hydroxyl sich nicht alkylieren läßt und «kein normales OH mehr» darstellt [44][7]. Trotz diesen guten Eigenschaften konnte sich der Farbstoff wegen «katalytic fading» jedoch nicht durchsetzen [45][8].

Die Kondensation von β-Naphthochinaldin mit Phthalanhydrid und anschließende Sulfonierung liefert ein wasserlösliches 5′, 6′-Benzochinophthalon [18b]. Letzteres, bekannt unter den Namen *Quinoline Yellow GP* (XVIII) *(CI Direct Yellow 5)*, wird als Papierfarbstoff speziell wegen seiner guten Celluloseaffinität dem *Auramin* [46] vorgezogen. Ferner kann man damit Baumwolle und Viscoserayon färben, und seine Leichtmetall-Lacke finden als Pigmente (Tinte) Verwendung. Über die Handelsfarbstoffe, welche zum *Direct Yellow 5* gehören, vgl. Tabelle 2.



XVIII



XIX

In Analogie zu *Quinoline Yellow GP* erhält man aus α-Naphthochinaldin das entsprechende 7′,8′-Benzochinophthalon (XIX). Das *Calcomine Direct Chinoline (Cyanamid)* stellt sehr wahrscheinlich einen solchen im Phthalsäure-Rest chlorierten Papierfarbstoff dar [47].

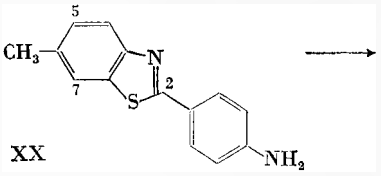
Ein sehr brillanter Papierfarbstoff XXII mit guter Lichtechtheit und Farbstärke wurde vor kurzem von CLARKE hergestellt [48]. 2-(*p*-Aminophenyl)-6-methylbenzthiazol (XX) wurde in 7-Stellung sulfoniert und die Sulfonsäure dann mit Paraldehyd zur 6-Methyl-2-(2-methyl-6-chinolyl)-7-benzthiazol-sulfonsäure (XXI) zyklisiert. Die anschließende Kondensation mit Phthalsäureanhydrid in Dimethylformamid ergab den erwähnten gelben Farbstoff XXII (2-[2′-(1,3-Dioxo-2-indanyl)-6′-chinolyl]-6-methyl-benzthiazol-7-sulfonsäure). Das Bemerkenswerte an dieser Verbindung XXII ist die Anwesenheit des Benzthiazol-Restes in 6′-Stellung des Chinophthalons, womit eine hohe Substantivität zu Cellulosepulp erreicht wird[9]. Der Vorteil dieses Handelsfarbstoffes gegenüber den obenerwähnten Sulfochinophthalonen ist, daß man cellulosehaltiges Material ohne Rücksichtnahme auf das *p*H und ohne Leimharz- und Aluminiumsulfat-Zusätze färben kann [48b]

[7] Über die Gründe dieser hohen Lichtechtheit siehe [13].

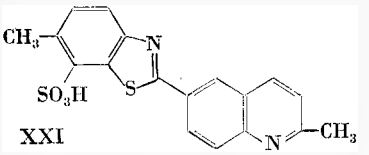
[8] Über den Einfluß der Sulfonsäure-Gruppen auf die koloristischen Eigenschaften des Chinophthalons vgl. [21].

[9] Ob mit anderen Heterozyklen, wie Benzoxazolen, Benzimidazolen und Benztriazolen, gleichfalls gute koloristische Eigenschaften zu erreichen sind, muß noch bewiesen werden.

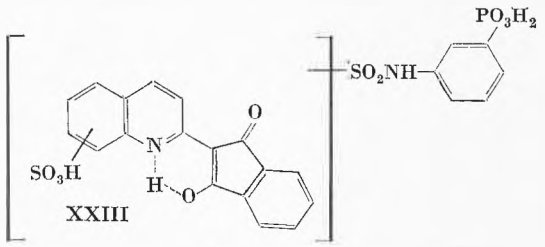
[10] Soweit als möglich wurden die neuesten Handelsnamen anhand des *Col. Index*, 2. Auflage (Additions and Amendments), bis und mit Nr. 27 (New Series), April 1970, aufgeführt. Für die älteren bzw. jetzt ungültigen Bezeichnungen siehe [50].



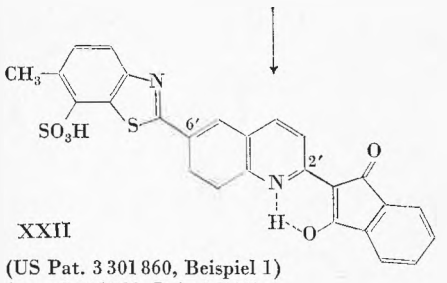
XX



XXI



XXIII



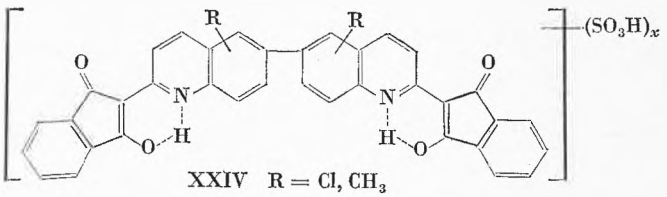
XXII

(US Pat. 3 301 860, Beispiel 1)
(DAS 1 296 722, Beispiel 10)

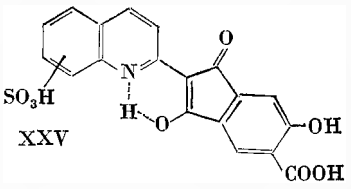
(als Baumwollfarbstoff, $L = 4$ bis 5; als Papierfarbstoff, $L = 3$).

Laut einem französischen Patent [49] lassen sich Überzüge aus Aluminiumoxid mit einem Chinophthalonfarbstoff vom Typus XXIII grünlich-gelb färben. Die gefärbten Gegenstände werden anschließend eine Weile in kochendem Wasser gehalten, um die Schließung der Alox-Poren zu erzwingen. Der so fixierte Farbstoff zeigt nun überraschenderweise, trotz Fehlens der Hydroxylgruppe in 3′-Stellung, eine hohe Lichtechtheit[11].

6,6′-Bichinaldine, beidseitig mit Phthalsäureanhydrid umgesetzt und dann sulfoniert, geben substantive Baumwoll- und Seidenfarbstoffe (XXIV) mit sehr guter Säure- und Alkali-Echtheit [7,51].



XXIV R = Cl, CH_3



XXV

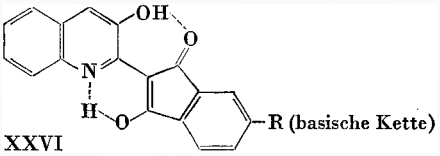
Nichtsulfonierte 3′-Hydroxychinophthalon-5-carbonsäure kann direkt zum Färben von Papier, Wolle und Nylon verwendet werden [52].

Nach KNIGHT [53] erhält man eine sehr echte Gelbfärbung, wenn man Wolle mit XXV ausfärbt und anschließend nachchromiert.

[11] Auch mit *Chinolingelb 2S* (XVI) lassen sich Aluminiumoxid-Oberflächen in einer Acetat-Pufferlösung während 15 Minuten ($pH = 4$ bis 7) bei 60° anfärben [49b].

b) Kationische

Schon frühzeitig haben DuPont-Chemiker erkannt, daß man Fasern aus Polyacrylnitril mit basischen Chinophthalon-Abkömmlingen färben kann. Ausgehend von 5-Nitro- bzw. 5-Amino-3′-hydroxychinophthalon oder 3′-Hydroxychinophthalon-5-carbonsäure, lassen sich eine Anzahl lichtechter, gelber Farbstoffe vom Typus XXVI synthetisieren. Für den Aufbau der basischen Seitenkette wird vor allem N,N-Dimethyl-1,3-propandiamin [54,55] oder das preisgünstigere Epichlorhydrin verwendet [56]. Das auf dem Markt erschienene *Sevron Yellow MFW*[12] *(CI Basic Yellow 31)* ging sehr wahrscheinlich aus diesen Arbeiten hervor.



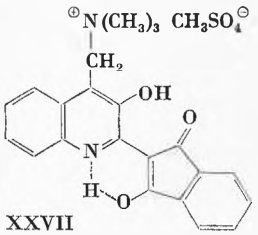
XXVI

R = $-NH(CH_2)_3-\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3\ CH_3SO_4^{\ominus}$
US Pat. 2 795 582, Beispiel 1

$-CONH(CH_2)_3\overset{\oplus}{N}H(CH_3)_2\ Cl^{\ominus}$
US Pat. 3 023 212, Beispiel 1

$-NHCH_2CH(OH)CH_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3\ Cl^{\ominus}$
US Pat. 2 818 409, Beispiel 1

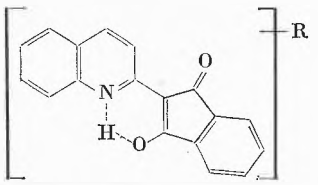
Vor kurzem sind einige neue lichtechte, kationische Chinophthalon-Farbstoffe patentiert worden. So wird z. B. aus 3′-Hydroxychinophthalon mit Paraldehyd und Dimethylamin-hydrochlorid sowie anschließender Quaternisierung das Produkt XXVII hergestellt [57]. Mit



XXVII

[12] Alte Bezeichnung: *Sevron Yellow MF* (DuPont).

Tabelle 3. Zur Gruppe von *CI Solvent Yellow 33* gehörende Handelsfarbstoffe[10]

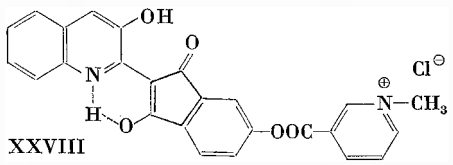


frei von Sulfonsäure-Gruppen

R = H (selten CH_3, Cl)

CI 47000	Handelsname	Firma
CI Solvent Yellow 33	Nitro Fast Yellow SL	Sandoz
D & C Yellow Nr. 11	Chinoline Yellow D Sol. in Spirits	General Dyestuff (USA)
	Oil Yellow SIS	Calco Chem. (Cyanamid)
	Petrol Yellow C	Patent Chem., Paterson (USA)
	Quinoline Yellow Base	National Aniline (Allied Chem., USA)
	Waxoline Yellow T	ICI
	Arlosol Yellow PS, S	Associated Research Lab., Bombay (India)
	Chinoline Yellow ZSS	Calco Chem. (Cyanamid)
	11709 Yellow	D.F. Anstead, Romford (Essex-England)
	Atul Quinoline Yellow	Atul Prod., Bombay (India)

dem Paraldehyd erreicht man die Einführung einer substituierten Methyl-Gruppe in die 4′-Stellung. Durch Variation des Amins (z.B. N-Methylanilin, Piperidin, Morpholin) läst sich nun hier eine Reihe von gelben Farbstoffen erzeugen, welche eine gute Thermofixierechtheit und Ziehvermögen auf Polyäthylenterephthalatfasern aufweisen.



XXVIII

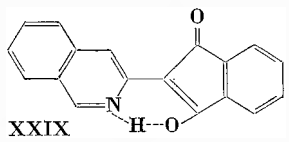
Das Allerneueste in der basischen Reihe stellt die Verbindung XXVIII dar [58].

c) Neutrale (nichtionische)

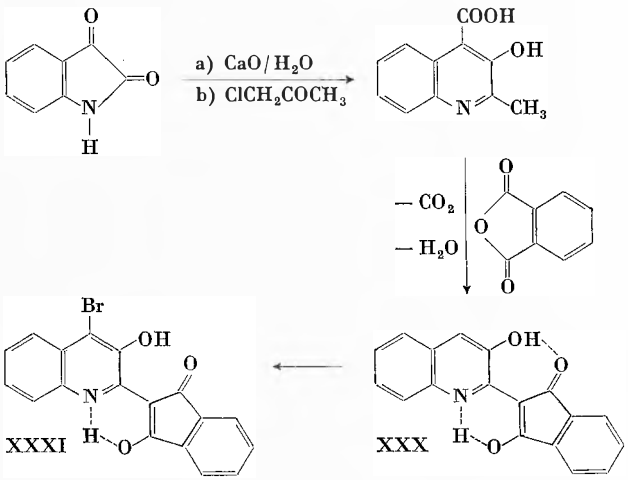
Aus applikatorischen Gründen ist es zweckmäßig, die neutralen Chinophthalone in zwei Untergruppen einzuteilen: Dispersions- und Pigmentfarbstoffe.

Dispersionsfarbstoffe: Das Interesse für die nichtionischen Chinophthalone als Dispersionsfarbstoffe nahm mit dem Aufkommen der Polyester- und Polyamidfasern rapid zu. Der älteste Farbstoff in dieser Reihe, das unsubstituierte Chinophthalon XI *(CI Solvent Yellow 33)*, wird wegen seiner schlechten Lichtechtheit als Dispersionsfarbstoff wohl abgelehnt, findet aber auch heute noch als Sprit-, Fett- und Wax-Farbe Verwendung (vgl. Tabelle 3). Die Einführung von Substituenten, wie Methyl, Nitro und Trimethylsilyl, verbesserten die koloristischen Eigenschaften des Chinophthalons nicht wesentlich [59,60]. In 4-,5-,6′- oder in 8′-Stellung eingeführte Halogenatome bewirkten wohl eine merkliche Aufbesserung der Lichtechtheit und des Ziehvermögens auf Polyesterfasern, doch sind die erhaltenen Eigenschaften bei weitem noch ungenügend [59].

Der aus 3-Methylisochinolin hergestellte, mit Chinophthalon isomere Grundkörper XXIX erwies sich nicht nur farbschwach, sondern hat auch ein schlechtes Ziehvermögen [61].

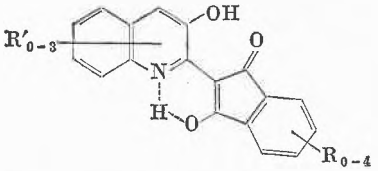


XXIX



BASF Brit. Pat. 1036389
Beispiel 1 (1965)

Tabelle 4. Zur Gruppe von *CI Disperse Yellow 54* gehörende Handelsfarbstoffe[10]



R'_{0-3}, R_{0-4}

$R' = R = H$

(selten $R' = Cl, Br$
$R = Cl$, Acylamino)

	Handelsname	Firma
CI Disperse Yellow 54	Latyl Yellow 3G	DuPont
	Terasil Yellow 2GW	Ciba, Clayton
	Foron Brilliant Yellow E-3GFL	Sandoz
	Serilene Yellow 3GL	Yorkshire Dyeware, Leeds (England)
	Genacron Yellow 3GL	General Dyestuff (USA)
	Samaron Yellow 3GL	Hoechst
	Amacron Yellow L-3G	Amer. Aniline Prod.
	Pamacron Yellow L3G-54	Pygmentos y Oxidos, S.A. Monterrey (Mexico)
	Dispersol Fast Yellow T3G	ICI Stamford (USA)
	Calcosperse Yellow 3G	Calco Chem. (Cyanamid)
	Polydye Yellow 3G	Interchem. Corp. (USA)
R = H, R′ = Br	Palanyl Yellow 3G	BASF

Es war wiederum den DuPont-Chemikern vorbehalten, festzustellen, daß sich 3′-Hydroxychinophthalon XXX als Dispersionsfarbstoff eignet. Ausgehend von Isatin und Chloraceton, wird die 3-Hydroxychinaldin-4-carbonsäure hergestellt[13] [63]. Letztere liefert mit Phthalsäureanhydrid unter Kohlendioxid- und Wasserabspaltung den gewünschten gelben Farbstoff XXX[14] [65]. Das auf dem Markt erschienene *Latyl Yellow 3G* von DuPont *(CI Disperse Yellow 54)* stellt reines 3′-Hydroxychinophthalon dar. Bei einer Lichtechtheit von über 6 ist XXX genügend thermofixierecht und zeigt ein gutes Ziehvermögen auf Acetatseide, Nylon, Dacron und Polystyrol. Die Einfachheit der Synthese und die Tatsache, daß auch Amino- und Nitro-3′-hydroxychinophthalon sich gleichfalls als Dispersionsfarbstoffe eignen [66], veranlaßte nun die Chemiker zu einer intensiveren Forschung in dieser Richtung (vgl. Tabelle 4).

Wegen ungenügender Sublimierechtheit konnte bei dem 3′-Hydroxychinophthalon das Thermosol-Färbeverfahren nicht angewendet werden. Man versuchte deshalb durch direkte oder indirekte Einführung von Halogenatomen sowohl in den Chinaldin- als auch in den Phthalsäure-Rest die Sublimierechtheit von XXX zu verbessern [67]. Es hat sich gezeigt, daß die bei der direkten Chlorierung von XXX anfallenden chlorhaltigen Isomerengemische färberisch sogar wertvoller sind als die einzelnen Farbstoffe selbst («Synergistischer Effekt») [68]. Die Bromierung von 3′-Hydroxychinophthalon in der Schmelze ergab das farbstarke, gelbe 3′-Hydroxy-4′-brom-chinophthalon (XXXI) [15]. Letzteres, ein Handelsfarbstoff mit guter Licht- (über 6) und Thermofixier-Echtheit, vermag Nylon und Dacron zu färben, nicht aber Acetatseide. Dank der Reaktivität dieses Bromatoms in 4′-Stellung lassen sich aus XXXI nun weitere Chinophthalon-Derivate darstellen [69]. Nach neuesten Untersuchungen kann man Mischgewebe von Cellulose- und Polyesterfasern mit einem Farbstoffgemisch aus 3′-Hydroxy-4′-brom-chinophthalon und einem Reaktivfarbstoff glatt färben [70]. 3′-Hydroxychinophthalone mit einer Acylamino-Gruppe ($-HN-CO-CH_3$) im Phthalsäure-Rest eignen sich vorzüglich zum Färben von Polyesterfasern nach dem Thermosolverfahren [71].

Nach ZWILMEYER [56] liefert die Umsetzung von 5-Amino-3′-hydroxy-chinophthalon mit Epichlorhydrin und anschließende Behandlung mit verschiedenen sekundären aliphathischen Aminen eine Reihe von gelben Dispersionsfarbstoffen vom Typus XXXII. Durch Kondensation mit sekundären Aminen bzw. mit Alkoholen ergibt 3′-Hydroxychinophthalon-5-carbonsäurechlorid mit Säureamide [XXXIII, $R = -N(CH_3)_2$] bzw. Ester [XXXIII, $R = -OCH_2CH_2N(CH_3)_2$], welche als Farbstoffe sehr gute Allgemeinechtheiten aufweisen [52,55, 72][15]. Das im Handel befindliche *Latyl Yellow GFS* von DuPont entstammt höchstwahrscheinlich diesen Untersuchungen.

Von sämtlichen im Handel befindlichen Dispersionsfarbstoffen (einschließlich die Anthrachinon- und Azo-Verbindungen) machen heute die Chinophthalone etwa 3% aus [74]: wohl wenig, doch werden bestimmt in nächster Zeit noch weitere Chinophthalon-Abkömmlinge auf den Markt kommen.

[13] Diese Umsetzung stellt eine Pfitzinger-Reaktion dar, vgl. KULKA [62].

[14] Vgl. auch die Arbeiten von CROSS und HENZE [64].

[15] Vgl. auch [73].

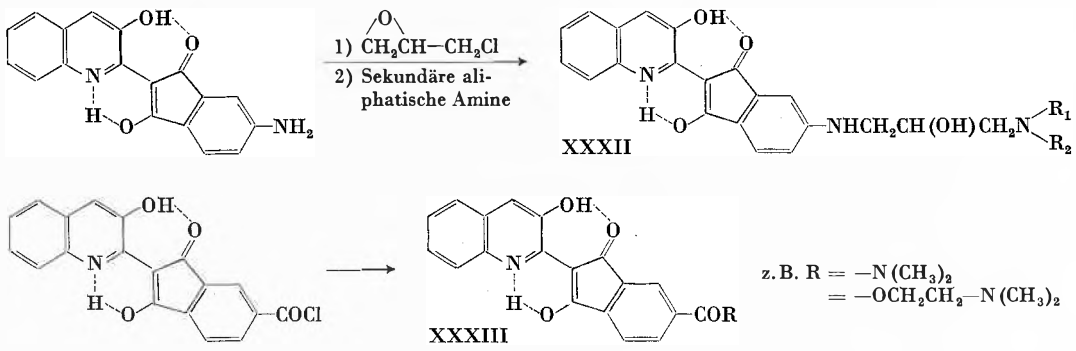
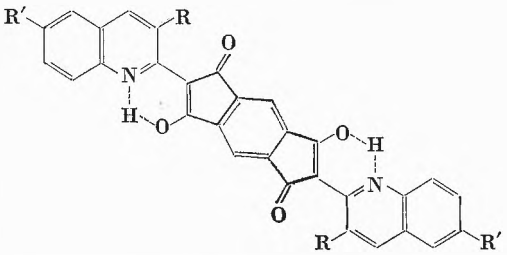


Tabelle 5. Färberische Eigenschaften von substituierten Dichinophthalon-Farbstoffen



R	R′	*M*	*V*	*H*	*L*	Farbton (Verschnitt) des Pigmentes in PVC
3′-Hydroxychinophthalon		1	5	5	gut	gelb
H	H	5	5	5	mäßig	orange-bräunlich*
OH	H	5	5	5	vorzüglich	oliv
OH	Cl	5	–5	5	vorzüglich	oliv-bräunlich
OH	Br	5	4–5	5	sehr gut	oliv-braun

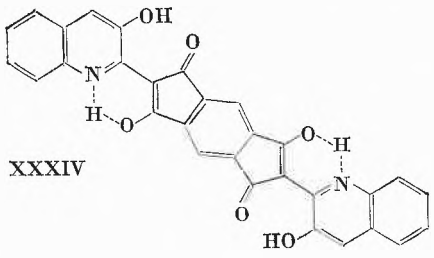
M = Migration, *V* = Verschnitt, *H* = Hitzetest, *L* = Lichtechtheit (Verschnitt)
*Mit Dimethylformamid gereinigt.

Pigmentfarbstoffe: Betrachtet man die besprochenen Applikationsgebiete der Chinophthalone, so fragt man sich, ob diese nicht auch als Pigmente verwendet werden könnten. Wohl wurden sie zu Färbungen von Polyäthylen-terephthalat in der Masse vorgeschlagen [75], doch gezielte Anstrengungen in Richtung Pigmentfarbstoffe, speziell für PVC, Kautschuk, Polypropylen und Autolacke, wurden erst in allerneuester Zeit gemacht.

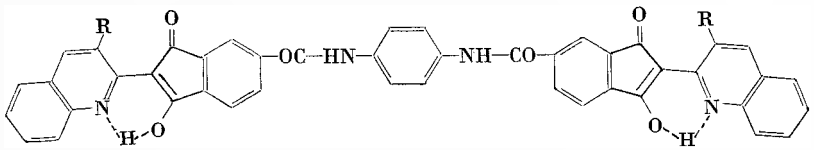
Es ist bekannt, daß Verbindungen mit Wasserstoffbrücken und vor allem Acylamino-Gruppen (–HN–CO–) im allgemeinen gute Pigmente darstellen [76]. Unter Berücksichtigung der tautomeren Chinophthalonformel IX (–HN–C=C–CO–) würde nun ein «doppeltes» 3′-Hydroxychinophthalon diese Faktoren weitgehend in sich vereinigen.

So z.B. stellte das aus Pyromellitsäure-dianhydrid erhaltene Dihydroxy-dichinophthalon XXXIV, in PVC eingefärbt, einen hervorragenden Pigmentfarbstoff dar [77], nicht aber das aus Naphthalin-tetracarbonsäure-dianhydrid erhaltene Derivat XV [37] (vgl. auch Tabelle 5).

Das von ROSENTHAL [11] synthetisierte Produkt XXXV zeigte erwartungsgemäß wegen des Fehlens der OH-Gruppe in den 3′-Stellungen keine gute Licht- und Migrationsechtheit. Erst durch die Einführung der fehlenden Hydroxyle konnte ein lichtechtes, gelbes Pigment (XXXVI) für PVC und Alkyd-Melamin-Einbrennlack erhalten werden [78]. Im weiteren ließ sich hier durch Kondensation mit Benzidinen auch noch die Löslichkeit dieser Substanzen sehr stark herabsetzen.



XXXIV



R = H: XXXV
R = OH: XXXVI Ciba, DAS 1279258, Beispiel 1

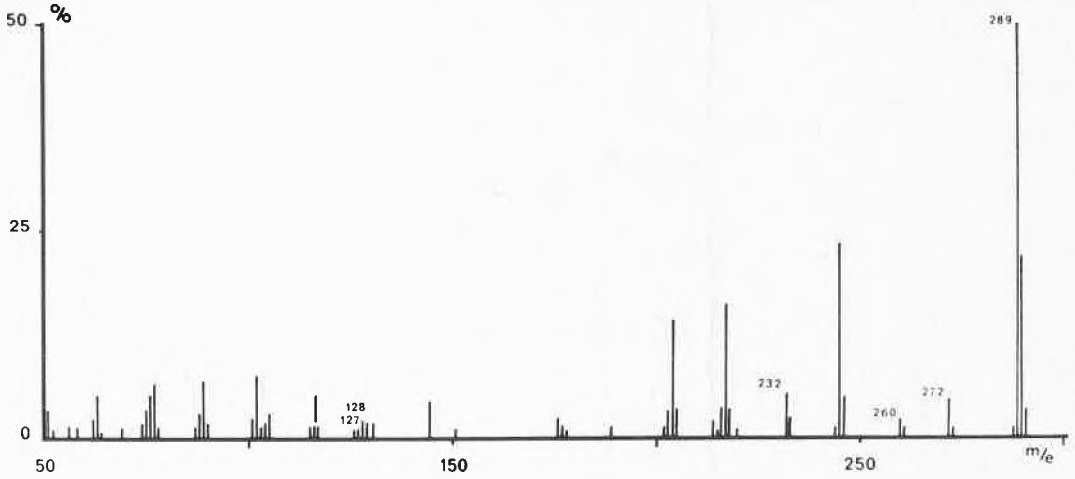
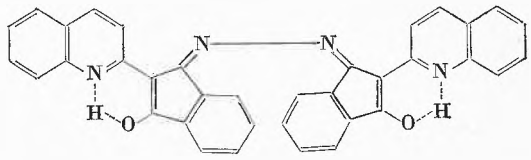


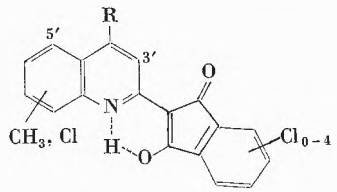
Abb. 7
Massenspektrum von 3′-Hydroxychinophthalon (XXX)[17]

Tabelle 6. Produktion und Verkauf einiger Chinophthalon-Farbstoffe in den USA [82]

Produkt	Produktion in Tonnen					Verkauf in Tonnen					Preisbewegung in $/lb
	1964	1965	1966	1967	1968	1964	1965	1966	1967	1968	
Acid Yellow 3	–	–	7,3	18,1	8,2	12,7	14,1	15,4	16,8	11,8	2,88–3,85
Direct Yellow 5	65,8	34,0	77,1	62,6	103,4	55,8	47,6	75,7	78,9	95,7	2,85–3,03
Disperse Yellow 54	93,9	83,9	–	78,0	191,4	70,3	70,3	–	101,6	166,9	3,64–3,84
											lb = 0,45359 kg



XXXVII



R = OH: XXXVIII
R = $CONH_2$: XXXIX

Die bei der Umsetzung von Hydrazin mit 2 Molekeln Chinophthalon erhaltene Verbindung XXXVII erwies sich – sehr wahrscheinlich wiederum wegen des Fehlens der OH-Gruppen in den 3′-Stellungen – als lichtunechter Pigmentfarbstoff [79][16].

Neuerdings wurde erkannt, daß Chinophthalon-Abkömmlinge mit einer Hydroxy- (XXXVIII) [80] bzw. mit einer Acylamino-Gruppe (XXXIX) [81] in 4′-Stellung ebenfalls licht- und migrationsechte Pigmentfarbstoffe ergeben.

Abschließend sei vermerkt, daß es häufig mit Hilfe eines Massenspektrums gelingt, die neutralen Chinophthalone ausfindig zu machen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß das Auftreten eines Signals («Chinolin-Pik») bei m/e 128 bzw. m/e 127 sehr spezifisch für das unsubstituierte Chinophthalon bzw. für 3′-Hydroxychinophthalon ist [79] (vgl. Abb. 7).

Herrn Dr. H. Beck von der Sandoz-Dokumentationsstelle (Leitung: Dr. K. Kägi) danken wir für seine Mitarbeit bei der Patentrecherche.

Der eine von uns (B. K. M.) dankt dem Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma, für die Gewährung eines Stipendiums.

[16] Man müßte das entsprechende hydroxylhaltige Produkt herstellen und auf seine Lichtechtheit in PVC prüfen.

[17] Bezogen auf den Basis-Pik m/e 289 = 100% sind nur die Signale mit einer Intensität > 1% angegeben.

Literaturverzeichnis

1. *Amer. Dyestuff Rep. 44* (1955) 844.
2. H. Illy und L. Funderburk in R. E. Kirk und D. F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2. Ausgabe, Vol. 16, S. 886, Interscience, New York 1968.
3. E. N. Abrahart, *Dyes and their Intermediates*, S. 234, Pergamon Press, London 1968.
4. E. Jacobsen, *Frdl. Fortschr. Teerfarbenfabr. 1* (1882) 161 (DRP 23 188, 25 144, 27 785); vgl. auch M. C. Traub, *Ber. dtsch. chem. Ges. 16* (1883) 298. a) E. Jacobsen und C. L. Reimer, *Ber. dtsch. chem. Ges. 16* (1883) 2602, 1082.
5. A. Eibner und H. Merkel, *Ber. dtsch. chem. Ges. 35* (1902) 2297.
6. S. Ueno und T. Suzuki, *Chem. Zbl. 1933*/II, 1527.
7. A. E. Porai-Koschitz und A. I. Kulikow, *Chem. Zbl. 1938*/II, 319.
8. M. Hamana und M. Yamazaki, *Chem. Pharm. Bl. (Tokyo) 11* (1963) 415.
9. D. G. Manly, A. Richardson, A. M. Stock, C. H. Tilford und E. D. Amstutz, *J. Org. Chem. 23* (1958) 373.
10. J. Ogilvie (National Aniline), US Pat. 1 963 374 (1929).
11. H. Rosenthal, Diss. ETH Zürich, Nr. 3685, Juris-Verlag, Zürich 1965.
12. F. Kehrer, P. Niklaus und B. K. Manukian, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 2200.
13. B. K. Manukian, P. Niklaus und H. Ehrsam, *Helv. Chim. Acta 52* (1969) 1259.

14. a) A. Eibner und O. Lange, *Liebigs Ann. Chem. 315* (1901) 305–56; b) A. Eibner und H. Merkel, *Ber. dtsch. chem. Ges. 35* (1902) 1657.
15. A. Schöllig (basf) DP 1 229 663 (1964).
16. L. Zalukajevs, *Chem. Abstr. 52* (1958) 2015e; vgl. auch *Chem. Abstr. 54* (1960) 8835b; *51* (1957) 5073g; *49* (1955) 7568e.
17. S. Ueno und T. Suzuki, *Chem. Zbl. 1934/II*, 1305.
18. a) G. Kränzlein, H. Schlichenmaier und L. Schörnig (IG Farben) DRP 619 521 (1935); b) BIOS-Report Nr. 961 (1945); c) Y. Yamazaki, T. Ishii und K. Shiro, *Chem. Abstr. 53* (1959) 14105i.
19. IG Farben DRP 665 599 (1934), vgl. *Chem. Abstr. 30* (1936) 4694[5].
20. F. C. Ramusino und A. Stacchini, *Bollettino dei laboratori chimici provinciali (Bologna) 14* (1963) 379.
21. S. Suzuki und Y. Bansho, *J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Section) 72* (1969) 706.
22. R. A. Clarke (DuPont), US Pat. 3 108 109 (1963).
23. A. Eibner, *Ber. dtsch. chem. Ges. 37* (1904) 3605.
24. A. Eibner und K. Hofmann, *Ber. dtsch. chem. Ges. 37* (1904) 3011.
25. A. Eibner, *Ber. dtsch. chem. Ges. 39* (1906) 2203.
26. A. Eibner und H. Merkel, *Ber. dtsch. chem. Ges. 37* (1904) 3006.
27. R. Wizinger, *Organische Farbstoffe*, Formel 139, Dümmler, Berlin/Bonn 1933.
    W. Dilthey und R. Wizinger, *J. prakt. Chem. 118* (1928) 321.
28. R. Kuhn, *Naturwiss. 20* (1932) 619.
    R. Kuhn und F. Bär, *Liebigs Ann. Chem. 516* (1935) 155.
29. A. E. Porai-Koschitz, B. A. Porai-Koschitz und S. A. Luick, *Chem. Zbl. 1938/II*, 320.
30. M. St. C. Flett, *J. Chem. Soc.* (1948) 1441.
31. N. B. Colthup, L. H. Daly und S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, S. 245, Academic Press, New York/London 1964. L. J. Bellamy, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, S. 105, Steinkopff, Darmstadt 1955.
32. A. Eibner und M. Löbering, *Ber. dtsch. chem. Ges. 39* (1906) 2215.
33. W. I. Awad und O. M. Aly, *J. Org. Chem. 25* (1960) 1872.
34. A. E. Porai-Koschitz und I. I. Chizhevskaya, *J. Gen. Chem.* USSR *26* (1958) 2175, *Chem. Abstr. 51* (1957) 5073b.
35. R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds*, Vol. 4, S. 111, Wiley, London 1952.
36. J. C. D. Brand und G. Eglinton, *Application of Spectroskopy to Organic Chemistry*, S. 141, Oldbourne, London 1965. B. K. Manukian, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 1999.
37. J. Kovačević-Kostić, Diss. ETH Zürich, Nr. 3789, Juris-Verlag, Zürich 1966.
38. Vgl. [37], S. 26 und 30.
39. W. H. King, *Chem. Zbl. 1940/I*, 1109.
40. Bayer DRP 204 255 (1907).
41. DRP 286 237 (1913).
42. J. T. Hewitt, *Dyestuffs Derived from Pyridine, Quinoline, Acridine and Xanthene*, S. 60–8, Longmans-Green, London 1922.
43. L. P. Kyrides (Monsanto), US Pat. 2 211 662 (1940), *Chem. Abstr. 35* (1941) 632.
44. PB Report 74 265 (Reel 207-D) S. 64–6.
45. A. Schäffer, *Chemie der Farbstoffe und deren Anwendung*, S. 41, letzter Abschnitt des Kapitels «Chinophthalon-Farbstoffe», Steinkopff, Dresden 1963.
46. H. A. Lubs, *The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments*, S. 261 und 654, Reinhold, New York 1955.
47. E. C. Gifford (Cyanamid), US Pat. 2 828 311 (1958).
48. a) R. A. Clarke (DuPont), US Pat. 3 152 132 (1964), *Chem. Abstr. 62* (1965) 1775h; FP 1 383 764 (1965), *Chem. Abstr. 63* (1965) 15025c; vgl. auch US Pat. 3 301 860 (1967). b) DAS 1 291 038 (1969).
49. a) Durand und Huguenin, FP 1 347 692 (1964); b) C. Speiser, *Galvanotechn. 61* (1970) 3.
50. *Col. Index*, 2. Ausgabe, Vol. 1, S. 1004, 1005, 1779 (1956); Vol. 1, Suppl. S. 1, 229 (1963); Vol. 2, S. 2004, 2827 (1956); Vol. 2, Suppl. S. 182, 247, 569 (1963). The Society of Dyes and Colourists, Dean House, Piccadilly, Bradford (Yorkshire, England).
51. B. I. Ardashev und Yu. M. Koslenko, *Chem. Abstr. 50* (1956) 13927f.
    B. I. Ardashev und Z. V. Malina, *Chem. Abstr. 46* (1952) 5048h.
52. J. W. Richter (DuPont), US Pat. 3 023 213 und 3 023 214 (1962).
53. A. H. Kinght (ICI) Brit. Pat. 492 668 (1938); vgl. auch IG Farben, FP 816 991 (1937).
54. A. W. Bauer und C. F. Belcher (DuPont), US Pat. 2 795 582 (1957).
55. J. W. Richter (DuPont), US Pat. 3 023 212 (1962).
56. F. Zwilgmeyer (DuPont), US Pat. 2 818 409 (1957).
57. O. Fuchs und F. Ischer (Hoechst), US Pat. 3 293 246 (1966), vgl. auch DAS 1 286 666 (1969).
58. V. Ramanathan und H. W. Lichti (Ciba), Swiss Pat. 457 662 (1968), vgl. *Chem. Abstr. 70* (1969) 38881w.
59. O. Senn, nichtveröffentlichte Arbeiten.
60. P. Gallegra, Diss. ETH Zürich, Nr. 4286, S. 56 und 128, Juris-Verlag, Zürich 1969.
61. U. Zirngibl, persönliche Mitteilung.
62. M. Kulka in R. E. Kirk und D. F. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2. Ausgabe, Vol. 16, S. 871, Interscience, New York 1968.
    Ng. Ph. Buu-Hoi und R. Royer, *J. Chem. Soc. 106* (1948).
63. S. Berlingozzi und G. B. Capuano, *Atti Reale Accad. dei Lincei-Roma 33/II* (1924) 91. G. Bargellini und S. Berlingozzi, *Gazz. Chim. Ital. 53* (1923) 3.
    S. Berlingozzi, C. Marzella und A. Piutti, *Atti Reale Accad. dei Lincei-Roma 32/II* (1923) 403; vgl. auch *Chem. Zbl. 1924/II* (1924) 2657. IG Farben, FP 784 365 (1935). H. Schlichenmaier und L. Schörnig (General Aniline Works), US Pat. 2 082 258 (1937); PB Reports Nr. 70 256 (Reel 34A), 9543 (Mikrofilm, interne Nr. R 88); vgl. auch [44].
64. L. B. Cross und H. R. Henze, *J. Amer. Chem. Soc 61* (1939) 2730.
65. US Dept. Comm. Office Techn. Serv. PB Reports Nr. 70 256, S. 9591 (1947).
66. F. Zwilgmeyer (DuPont), US Pat. 2 818 410 (1957); vgl. auch Geigy, Brit. Pat. 1 153 221 (1969).
67. A. Schöllig, K. G. Rössler und R. Krallmann (basf), Brit. Pat. 865 308 (1961). Hoechst, Belg. Pat. 693 686 (1967). Hoechst, DP 1 168 862 (1957). H. Illy (Toms River), US Pat. 3 399 028 (1968). E. Merian und H. Wasem (Sandoz), DP 1 261 105 (1964).
68. A. Schöllig, K. G. Rössler, R. Krallmann und R. Schrödel (basf), DP 1 234 183 (1967), vgl. auch [15].
69. Hoechst, Belg. Pat. 733 604 und 733 605 (1969).
70. Hoechst, Brit. Pat. 1 133 650 (1968).
71. Bayer, Belg. Pat. 725 664 (1969).
72. basf, FP 1 567 521 (1969).
73. D. P. Hallada (DuPont), FP 1 463 638 (1966).
74. C. Müller, *Chimia*-Supplementum, 3. Internationales Farbensymposium (1968) S. 69.
75. A. Ch. Cooper, D. F. White und D. G. Wilkinson (ICI) Brit. Pat. 1 091 733 (1967).
    A. F. White und D. G. Wilkinson (ICI), Brit. Pat. 1 091 734 (1967).
76. H. Gärtner, *J. Oil Colour Chem. Assoc. 46* (1963) 13.
77. B. K. Manukian, Habilitationsschrift, ETH Zürich 1965. Sandoz, Swiss Pat. 463 667 (1965), vgl. auch [13].
78. A. Wick und Ch. Frey (Ciba), DAS 1 279 258 (1965).
79. B. K. Manukian, unveröffentlichte Arbeiten.
80. B. K. Manukian, Publikation in Vorbereitung.
81. Geigy, Belg. Pat. 699 025 (1967).
82. *US Tariff Commission*, Synthetic Organic Chemicals, US Production and Sales to Dyes: Jahrgänge 1964 bis 1968, Tabelle 8A: Benzenoid Dyes, US Government Printing Office, Washington (D.C.).

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Autoxidation von Cu^{I}-Komplexen V[1]: Eine kinetische Methode zur Bestimmung der Stabilitätskonstanten der 1:1-Kupfer(I)-Komplexe mit Acetonitril und mit Chlorid

Summary

A kinetic study on the autoxidation of cuprous copper in aqueous CH_3CN or Cl^- allows the determination of the hitherto unknown 1:1-complexes $CuCH_3CN^+$ and $CuCl_{aq}$. Their existence is difficult to prove by equilibrium measurements because of the wellknown tendency of Cu^+_{aq} to disproportionation. Use is made of the fact that Cu^+_{aq} only is active towards oxygen whereas all the other species present in solution have no significant autoxidation rate. This kinetic method should be applicable to many other systems.

Cl^- und CH_3CN bilden Cu^I-Komplexe analoger Zusammensetzung und ähnlicher Stabilität. Die Dissoziationskonstanten β_2 und β_3 [(1), L = CH_3CN oder Cl^-] sind seit längerer Zeit bekannt[2,3,4].

$$\beta_2 = [Cu^+_{aq}] \cdot [L]^2/[CuL_2] \quad \beta_3 = [Cu^+_{aq}] \cdot [L]^3/[CuL_3] \quad (1)$$

Prinzipielle Schwierigkeiten bietet jedoch der Nachweis der bei niedriger Ligandkonzentration sicher ebenfalls auftretenden 1:1-Komplexe. Arbeitet man mit hohen [Cu^I]- und kleinen [L]-Werten, dann disproportioniert das einwertige Kupfer zu Kupfermetall und Cu^{2+}; bei sehr kleiner [Cu^I] (etwa 10^{-5} bis 10^{-6} M) läßt sich eine teilweise Autoxidation zur zweiwertigen Stufe kaum vermeiden. So ist es auch kürzlich AHRLAND und RAWSTHORNE[5] in einer detaillierten Studie nicht gelungen, einen brauchbaren Wert der Dissoziationskonstanten K_1 (2) für $CuCl_{aq}$

$$CuL \rightleftharpoons Cu^+_{aq} + L \quad K_1 = [Cu^+_{aq}] \cdot [L]/[CuL] \quad (2)$$

zu erhalten. Wie im folgenden gezeigt werden soll, können jedoch die gesuchten Konstanten in vielen Fällen auf kinetischem Wege bestimmt werden:

In wäßrigem CH_3CN ohne zusätzliche Liganden autoxidiert das mit kleinen Konzentrationsanteilen vorliegende Aquoion mit einer zu [O_2] und [Cu^+_{aq}] proportionalen Geschwindigkeit. Die pH-Abhängigkeit und der wahrscheinliche Reaktionsmechanismus sind an anderer Stelle beschrieben, ferner liefern die Komplexpartikeln CuL, CuL_2 und CuL_3 keinen Beitrag zum O_2-Verbrauch[3,6]. Damit kann die Autoxidationsgeschwindigkeit als Funktion von [CH_3CN] bei konstantem pH durch die Beziehung (3) (L = CH_3CN) dargestellt

$$\begin{aligned}[Cu^I] &= [Cu^+_{aq}] + [CuL] + [CuL_2] + [CuL_3] \\ &= [Cu^+_{aq}] \cdot (1 + [L]/K_1 + [L]^2/\beta_2 + [L]^3/\beta_3) \\ -d[O_2]/dt &= k_2 \cdot [O_2] \cdot [Cu^+_{aq}] \\ &= \frac{k_2}{1 + \frac{[L]}{K_1} + \frac{[L]^2}{\beta_2} + \frac{[L]^3}{\beta_3}} \cdot [O_2] \cdot [Cu^I] \qquad (3) \\ &= k_2^* \cdot [O_2] \cdot [Cu^I]\end{aligned}$$

werden. Die Bestimmung der Dissoziationskonstanten K_1, β_2 und β_3 ist möglich unter Bedingungen, bei welchen die entsprechenden Terme einen maßgebenden Beitrag zum Gesamtwert des Nenners in Gl. (3) liefern.

Experimentelles

Wie in den vorhergehenden Arbeiten dieser Reihe wurde in Lösungen der Ionenstärke I = 0,2 ($NaNO_3$) bei 20 ± 0,02 °C gemessen. Alle Lösungen wurden mit bidestilliertem Wasser hergestellt. Stammlösungen für Cu^I waren 0,015 M Cu $(CH_3CN)_4$ ClO_4 in CH_3CN bzw. 0,02 M CuCl in 4 M NaCl. Das pH wurde mit 0,05 M Acetat- (pH 3,5 bis 5,0) oder Monochloracetat-Puffer (pH 2,4 bis 3,6) konstant gehalten.

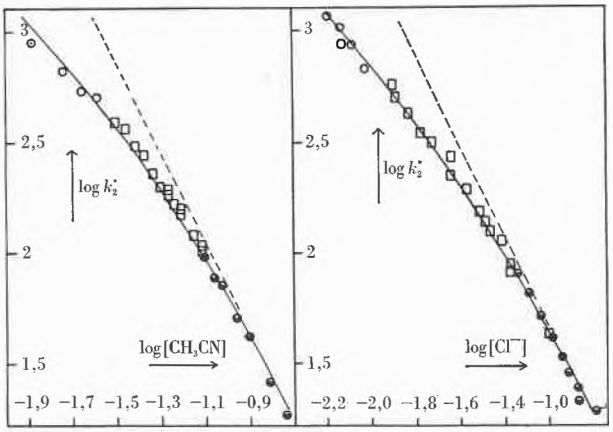
Der O_2-Verbrauch wurde an einem Fieldlab Oxygen Analyzer (BECKMAN) verfolgt. Der Anschluß eines hochempfindlichen Schreibers 4011 (Walz & Walz) mit bis zu 20 cm Ausschlag pro mV erlaubte, Lösungen mit O_2-Partialdrucken von 10^{-3} bis 10^{-2} Atm. (10^{-6} bis 10^{-5} M O_2) zu untersuchen. Der bisher verwendete Oxygraph (Gilson Medical Electronics) ist demgegenüber etwa 20mal weniger empfindlich und verlangte Totalkonzentrationen an O_2 und Cu^I von etwa 10^{-4} M.

Die Autoxidation wurde jeweils gestartet durch Zugabe von etwa 0,01 ml Cu^I zu 10 ml Meßlösung in dem mit einem durchbohrten Glasstopfen verschlossenen Reaktionsgefäß. Weitere Einzelheiten s.[7]. Die Auswertung der Reaktionskurven erfolgte nach der Methode der Anfangssteigungen. Die Geschwindigkeits- und die Dissoziationskonstanten wurden an einer Programma 101 oder einer IBM 1620 berechnet.

Resultate

Die Abhängigkeit der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung k_2^* von der Acetonitrilkonzen-

[1] IV: A. ZUBERBÜHLER, *Helv. Chim. Acta 53* (1970) 669.
[2] P. HEMMERICH und C. SIGWART, *Experientia 19* (1963) 488.
[3] A. ZUBERBÜHLER, *Helv. Chim. Acta 53* (1970) 473.
[4] *Stability constants of metal ion complexes*, The Chemical Society, London 1964, S. 285.
[5] S. AHRLAND und J. RAWSTHORNE, *Acta Chem. Scand. 24* (1970) 157.
[6] R. D. GRAY, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 56.
[7] A. ZUBERBÜHLER, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 466.



a *b*

Abb. 1. Autoxidationsgeschwindigkeit als Funktion von [CH_3CN] (a) bzw. [Cl^-] (b). – – – Theoretische Kurven ohne Berücksichtigung von 1:1-Komplexen; —— Theoretische Kurven nach Gl. (3):
a: $k_2 = 4{,}1 \cdot 10^4\ M^{-1}s^{-1}$, $K_1 = 5{,}3 \cdot 10^{-4}$, $\beta_2 = 4{,}45 \cdot 10^{-5}$, $\beta_3 = 4{,}1 \cdot 10^{-5}$; $[Cu^I]_{tot} = \odot\ 0{,}5 \cdot 10^{-5}$, ◯ $1{,}1 \cdot 10^{-5}$, □ $1{,}6 \cdot 10^{-5}$, ◒ $6{,}5 \cdot 10^{-5}$;
b: $k_2 = 4{,}1 \cdot 10^4\ M^{-1}s^{-1}$, $K_1 = 2{,}34 \cdot 10^{-4}$, $\beta_2 = 6{,}45 \cdot 10^{-6}$, $\beta_3 = 6{,}45 \cdot 10^{-6}$; $[Cu^I]_{tot}$ = ◯ $0{,}7 \cdot 10^{-5}$, □ $1{,}4 \cdot 10^{-5}$, ◒ $2{,}8 \cdot 10^{-5}$

tration ist in Abb. 1a dargestellt. $[Cu^I]_{tot}$ wurde von $(0{,}5–6{,}5) \cdot 10^{-5}$ variiert. Das *p*H der Lösung wurde mit Acetatpuffer bei 4,12 gehalten, es hat in diesem Gebiet keinen Einfluß auf die Reaktion[3]. Mit Hilfe der bereits bekannten Größen $\beta_2 = 10^{-4{,}35}$ und $\beta_3 = 10^{-4{,}39}$ (vgl.[2,3]) allein (unterbrochene Kurve) kann das experimentelle Material nicht erklärt werden. Die ausgezogene Linie entsteht durch Minimisierung der Summe der quadratischen Abweichungen unter Einbezug der Dissoziationskonstanten K_1. Diese erhält einen Wert von $5{,}3 \cdot 10^{-4}$ M, die Geschwindigkeitskonstante k_2 berechnet sich zu $4{,}1 \cdot 10^4\ M^{-1}\ s^{-1}$ und die Standardabweichung der Kurve beträgt 0,03 logarithmische Einheiten.

Das System Cu^+/Cl^- verhält sich zu demjenigen mit CH_3CN als Ligand völlig analog. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional zu $[Cu^I]$ und $[O_2]$, wie schon Nord[8] in der ersten detaillierten Studie der Autoxidation des einwertigen Kupfers festgestellt hatte. Da in [8] der Einfluß von $[Cl^-]$ nicht quantitativ untersucht wurde, gelang es damals jedoch nicht, die gegen O_2 reaktive Partikel zu bestimmen. Abb. 1b zeigt k_2^* als Funktion von $[Cl^-]$ bei *p*H 4 und $[Cu^I]_{tot} = (0{,}7–2{,}8) \cdot 10^{-5}$. Für $[Cl^-] > 5 \cdot 10^{-2}$ ist k_2^* umgekehrt proportional zu $[Cl^-]^2$, d.h. die doppelt logarithmisch aufgetragenen Daten lassen sich durch eine Gerade mit $m = -2$ (gestrichelte Kurve) annähern. In diesem Gebiet liegt das einwertige Kupfer praktisch ausschließlich als 1:2-Komplex ($CuCl_2^-$) vor[5], und damit folgt, daß wiederum nur das Cu^+_{aq}-Ion zum O_2-Verbrauch beiträgt und wir in beiden Systemen dieselbe Reaktion messen. Bei $[Cl^-] < 5 \cdot 10^{-2}$ geht die Steigung der Kurve in −1 über. Mit Hilfe der in Lösungen mit $L = CH_3CN$ bestimmten Geschwindigkeitskonstanten $k_2 = 4{,}1 \cdot 10^4\ M^{-1}\ s^{-1}$ wurden die Dissoziationskonstanten K_1 und β_2 zu $2{,}34 \cdot 10^{-4}$ bzw. $6{,}45 \cdot 10^{-6}$ berechnet. Sie sind mit denjenigen für $L = CH_3CN$ in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Literaturwerte für $p\beta_2$ variieren von 4,7 bis 6,0[4,5]. Unser Resultat $p\beta_2 = 5{,}19$ stimmt gut mit dem unter ähnlichen Bedingungen erhaltenen Wert $p\beta_2 = 5{,}5$[9] überein.

Tabelle 1. Dissoziationskonstanten der Acetonitril- und Chlorokomplexe mit Cu^I

Ligand	K_1	β_2	β_3
CH_3CN	$5{,}3 \cdot 10^{-4}$	$4{,}45 \cdot 10^{-5}$ [a]	$4{,}1 \cdot 10^{-5}$ [a]
Cl^-	$2{,}34 \cdot 10^{-4}$	$6{,}45 \cdot 10^{-6}$	$6{,}45 \cdot 10^{-6}$ [a]

[a] vgl.[5]: $K_3 = \beta_3/\beta_2 = 1{,}0$

Abb. 2. Pufferabhängigkeit der Autoxidationsgeschwindigkeit.
◯ $L = CH_3CN$ $(3{,}92 \cdot 10^{-2}$ M), $[Cu^I]_{tot} = 1{,}62 \cdot 10^{-5}$; ◒ $L = Cl^-$ $(2{,}3 \cdot 10^{-2}$ M), $[Cu^I]_{tot} = 1{,}40 \cdot 10^{-5}$; —— theoretische Kurve mit $k_2 = 4{,}1 \cdot 10^4\ M^{-1}s^{-1}$

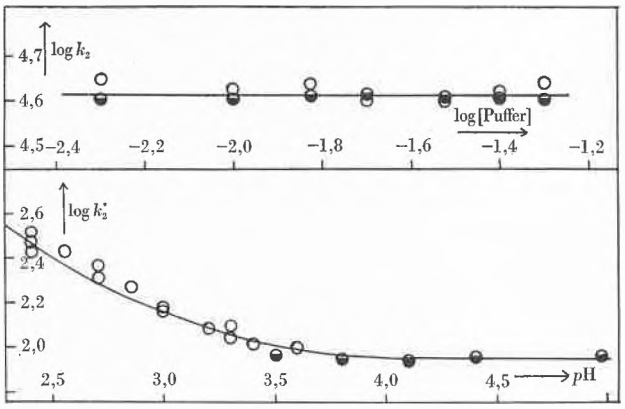


Abb. 3. *p*H-Abhängigkeit der Autoxidationsgeschwindigkeit.
$[Cl^-] = 4{,}57 \cdot 10^{-2}$, $[Cu^I]_{tot} = 1{,}7 \cdot 10^{-5}$, ◒ Acetatpuffer 0,05 M, ◯ Monochloracetatpuffer 0,05 M; —— theoretische Kurve nach (4) mit $k_2 = 4{,}1 \cdot 10^4\ M^{-1}s^{-1}$ und $k' = 600\ M^{-1}$

Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit der Autoxidationsgeschwindigkeit von der Pufferkonzentration. Übereinstimmend ist für beide Liganden keine allgemeine Säure- oder Basenkatalyse festzustellen. Für *p*H < 3 nimmt die Autoxidationsgeschwindigkeit mit $[H^+]$ zu, wie dies für $L = CH_3CN$ in [3] beschrieben und für $L = Cl^-$ in Abb. 3 dargestellt ist. In beiden Fällen kann das Datenmaterial zwischen *p*H 2,5 und 5 durch die Beziehung (4)

$$k_2^* = k_2 \cdot (1 + k' \cdot [H^+]) \qquad (4)$$

erklärt werden. Für k' wurden die Werte 410 bzw. 600 M^{-1} erhalten.

Diskussion

Wie erwähnt, ist bei der stufenweisen Komplexbildung eines Liganden L mit einwertigem Kupfer die Bestim-

[8] H. Nord, *Acta Chem. Scand. 9* (1955) 430.

[9] T. Hurlen, *Acta Chem. Scand. 15* (1961) 1231, zit. in [4].

mung der bei kleinen [L]-Werten maßgebenden Dissoziationskonstanten von $Cu^{I}L$ (K_1) auf Grund von Gleichgewichtsmessungen oft nicht möglich. Die hier für L = Cl^- oder CH_3CN beschriebene kinetische Methode beruht darauf, daß in Lösungen mit diesen Liganden nur Cu^{+}_{aq} rasch autoxidiert, während alle übrigen Partikeln um viele Größenordnungen langsamer reagieren. Für die Chloro- bzw. Acetonitril-Komplexe ist die Kenntnis der Dissoziationskonstanten besonders wichtig, da CuCl und $Cu(CH_3CN)_4ClO_4$ zu den gebräuchlichsten Ausgangsmaterialien für Studien der Chemie des Cu^{I} gehören und nur mit ihrer Hilfe die Stabilität von in Lösungen dieser Salze häufig auftretenden Mischkomplexen (5) bestimmt werden kann (vgl.[10]).

$$CuL_n + L' \rightleftharpoons CuL_nL': \qquad K = \frac{[CuL_n]\cdot[L']}{[CuL_nL']} \quad (5)$$

Das Verfahren sollte auch auf verschiedene andere Systeme anwendbar sein, wenn nur ein hinreichend großer Unterschied zwischen der Reaktivität der einzelnen Komplex-Partikeln einerseits und des Aquoions andrerseits besteht.

A. Günter und A. Zuberbühler
Institut für anorganische Chemie der Universität Basel

[10] T. Kaden und A. Zuberbühler, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 2189.

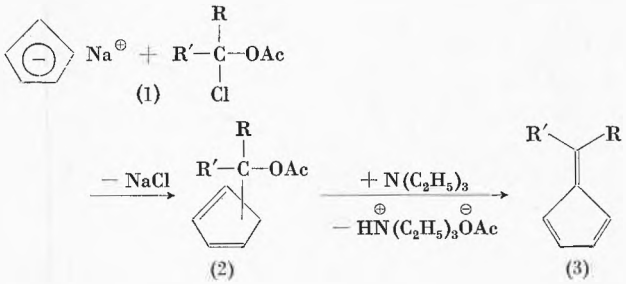
*Eine neue Fulvensynthese**

Summary

Fulvenes may generally be prepared by reaction of sodium cyclopentadienide with acetoxychloromethanes (1), followed by elimination of acetic acid with triethylamine. The method gives good yields (approximately 60%) with 6-alkylfulvenes, while with 6,6-polymethylenefulvenes the yields are similar to those of the classic syntheses. The reaction is carried out at low temperatures and under water-free conditions. The purification of the reaction products is simple.

Einleitung

Nach der klassischen Synthese von J. Thiele[2] lassen sich Fulvene durch Kondensation von Cyclopentadienen mit Carbonylverbindungen unter Baseneinwirkung darstellen. Die Methode ergibt gute bis mittlere Ausbeuten bei offenkettigen oder cyclischen[3] aliphatischen Ketonen, mäßige Ausbeuten bei sterisch gehinderten Diarylketonen[4]; sie verläuft dagegen beim Einsatz von aliphatischen Aldehyden[5] unbefriedigend: So kann Fulven (3a, R = R′ = H)[6] nur unter Schwierigkeiten[7] in Ausbeuten von etwa 0,6% spektroskopisch rein dargestellt werden[8]. – Ergiebige Synthesen des reaktiven Grundkörpers (3a) entwickelten unabhängig E. Sturm und K. Hafner[9] (etwa 60% [3a]), sowie H. Schaltegger und M. Neuenschwander[10] (74% [3a]). Im folgenden sollen Untersuchungen über die Anwendungsbreite des von uns entwickelten Verfahrens kurz mitgeteilt werden.



Synthese der Acetoxychlormethane (1)

Seit der Synthese von Chlormethylacetat durch M. Descude[13] sind einige Methoden zur Darstellung von Acetoxy-halogenmethanen des Typs (1) bekannt geworden, doch hat die von E. K. Euranto[14] weiterentwickelte Reaktion von Carbonylverbindungen mit Acylchlorid und Lewis-Säuren ($ZnCl_2$, $AlCl_3$, BF_3) den weitesten Anwendungsbereich gefunden. – Nach diesem Verfahren erhielten wir aus Aldehyden bzw. gespannten Ringketonen außer den in der Literatur beschriebenen (1b) bis (1e) auch die bisher unbekannten (1i) bis (1l) mit Ausbeuten von über 90% bzw. etwa 75% (1l). Dagegen wurde das Verfahren beim Umsatz der Ketone (1f) bis

* Eingegangen am 28. Juli 1970. 3. vorläufige Mitteilung[1].

[1] 2. Mitteilung: H. Schaltegger, H. Brändli und M. Neuenschwander, *Chimia 20* (1966) 246.

[2] J. Thiele, *Ber. dtsch. chem. Ges. 33* (1900) 666; J. Thiele und H. Balhorn, *Liebigs Ann. Chem. 348* (1906) 1.

[3] E. P. Kohler und J. Kable, *J. Amer. Chem. Soc. 57* (1935) 917; J. H. Day und J. C. Lukman, *Ohio J. Sci. 52* (1952) 335; D. Meuche, *Helv. Chim. Acta 49* (1966) 1278.

[4] G. Kresze und H. Götz, *Chem. Ber. 90* (1957) 2161; G. Kresze, S. Rau, G. Sabelus und H. Götz, *Liebigs Ann. Chem. 648* (1961) 51.

[5] J. Thiec und J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim. France 1957*, 366; G. Albers-Schönberg, W. v. Philipsborn, L. M. Jackman und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta 45* (1962) 1406.

[6] J. Thiec und J. Wiemann, *Bull. Soc. Chim. France 1956*, 177; *ibid. 1960*, 1066.

[7] H. J. F. Angus und D. Bryce-Smith, *J. Chem. Soc. 1960*, 1409.

[8] D. Meuche, M. Neuenschwander, H. Schaltegger und H. U. Schlunegger, *Helv. Chim. Acta 47* (1964) 1211.

[9] E. Sturm und K. Hafner, *Angew. Chem. 76* (1964) 862.

[10] H. Schaltegger, M. Neuenschwander und D. Meuche, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 955.

[11] Die intensive kurzwellige Bande zeigt in Cyclohexan Schwingungsfeinstruktur; in der Tabelle werden nur die wichtigsten Absorptionen berücksichtigt.

[12] Ausbeuten bezogen auf eingesetztes (1).

[13] M. Descude, *Compt. Rend. 132* (1901) 1567; *Bull. Soc. Chim. France 1902*, 867.

[14] Übersicht: E. K. Euranto, A. Noponen und T. Kujanpää, *Acta Chem. Scand 20* (1966) 1273; E. K. Euranto und O. Leppänen, *Acta Chem. Scand. 17* (1963) 2765.

Tabelle 1. Daten der Acetoxychlormethane (1) und Fulvene (3)

R	R′	(1)	NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)	Ausb. %	(3)	NMR ($CDCl_3$) δ (ppm)	UV (C_6H_{12})[11] λ_{max} (nm); ε		Ausb.[12] %
CH_3	H	(1b)	6,52/Q (J = 6)/1H 2,07/S/3H 1,77/D (J = 6)/3H	92	(3b)	6,7–5,9/M/5H 2,15/D (J = 7,5)/3H	253 254,5 356	14 450 14 450 266	60
C_2H_5	H	(1c)	6,37/T (J = 6)/1H 2,07/S/3H ca. 2,0/M/2H 1,03/T (J = 7)/3H	91	(3c)	6,6–6,0/M/5H 2,50/P/2H 1,11/T (J = 7)/3H	254,5 260,5 357	18 860 17 600 314	61
n-C_3H_7	H	(1d)	6,41/T (J = 6)/1H 2,05/S/3H 2,2–1,2/M/4H 0,97/«T»/3H	95	(3d)	6,7–6,0/M/5H 2,47/Q/2H 1,5/M/2H 0,95/M/3H	255,5 262 357	18 950 17 800 270	60
n-C_4H_9	H	(1e)	6,42/T (J = 6)/1H 2,10/S/3H 2,1–1,2/M/ca. 6H 0,92/M/3H	92	(3e)	6,7–6,0/M/5H ca. 2,5/M/2H ca. 1,5/M/4H ca. 0,95/M/3H	256 262,5 357	16 750 15 600 271	56
CH_3	CH_3	(1f)	2,00/S 1,96/S	50	(3f)	6,45/S/4H 2,14/S/6H	264,5 271,5 356	18 100 17 850 361	32
$-(CH_2)_5-$		(1g)	2,4–2,1/M/4H 2,05/S/3H 1,9–1,1/M/6H	70	(3g)	6,50/S/4H 2,6/M/4H 1,7/M/6H	268 276,5 356	21 650 21 250 352	50
$-(CH_2)_4-$		(1h)	2,7–1,6/M/darin 2,00/S	55	(3h)	6,37/S/4H 2,78/M/4H 1,79/M/4H	267 275 283,5 364	17 000 20 650 18 000 380	45
$-(CH_2)_3-$		(1i)	2,75/M/4H 2,07/S } total ca. 2,0/M } 5H	93	(3i)	6,40/M/4H 3,12/«T»/4H 2,15/M/2H	268 276,5 360	21 900 21 950 388	noch nicht optimiert
$-C\equiv C-H$	H	(1k)	6,92/D (J = 2,0)/1H 2,95/D (J = 2,0)/1H 2,17/S/3H	94	(3k)	6,7–6,1/M/5H 3,56/D (J = 2,6)/1H	285,5 296 395	22 400 23 600 144	62
$-CH=CH-Cl$	H	(1l)	6,88/2D (J = 6,5)/1H (J' = 0,4) 6,61/2D (J = 13,3)/1H (J' = 0,4) 6,20/2D (J = 13,3)/1H (J' = 6,5) 2,13/S/3H	ca. 75					

(1h) erheblich verbessert[15], was zu Ausbeutesteigerungen von 5 bis 17 auf 50 bis 70% führte.

Synthese der Fulvene (3)

Die Acetoxychlormethane (1) setzen sich mit Cyclopentadienyl-Natrium bei schonenden Bedingungen (−20 bis 0°) zu den Acetoxymethylcyclopentadienen (2) um, wobei infolge teilweise eintretender Eliminierung ein geringer Überschuß (meist 0,3 Äquivalente) des Anions empfehlenswert ist. Die als Tautomerengemische[10] vorliegenden Cyclopentadiene (2) können ohne Isolierung zu den Fulvenen (3) eliminiert werden, die nach schonender Aufarbeitung (Chromatographie, Kugelrohrdestillation) in reiner Form anfallen.

[15] Als günstig erwies sich die Zerstörung des Katalysators mit Triäthylamin (nach Einstellung des Gleichgewichts), sowie ein erneuter Umsatz des aus Keton und Acetylchlorid bestehenden Destillationsvorlaufs mit Lewis-Säure.

Nach der neuen Fulvensynthese konnte außer dem Grundkörper (3a)[10] eine beträchtliche Zahl von Fulvenen mit guter Ausbeute gewonnen werden (vgl. Tabelle 1). Die Synthese ist dem klassischen Verfahren von J. Thiele bei 6-Alkylfulvenen weit überlegen, bei 6,6-Polymethylenfulvenen ebenbürtig, bei 6,6-Dialkylfulvenen unterlegen. Tiefe Reaktionstemperaturen, wasserfreie Bedingungen und schonende Aufarbeitung lassen die Methode vor allem zur Synthese von instabilen Verbindungen besonders geeignet erscheinen. Dies belegt die Isolierung von 6-Äthinylfulven (3k) (Abb. 1.), welches thermisch wesentlich instabiler ist als der Grundkörper (3a) oder 6-Vinylfulven[16]. Von großem Interesse ist die Möglichkeit einer Ausdehnung des Anwendungsbereichs auf weitere nichtbenzoide mono- und bicyclisch konjugierte Systeme; mit entsprechenden Untersuchungen sind wir zur Zeit beschäftigt.

[16] M. Neuenschwander, D. Meuche und H. Schaltegger, *Helv. Chim. Acta 46* (1963) 1760; *Helv. Chim. Acta 47* (1964) 1022.

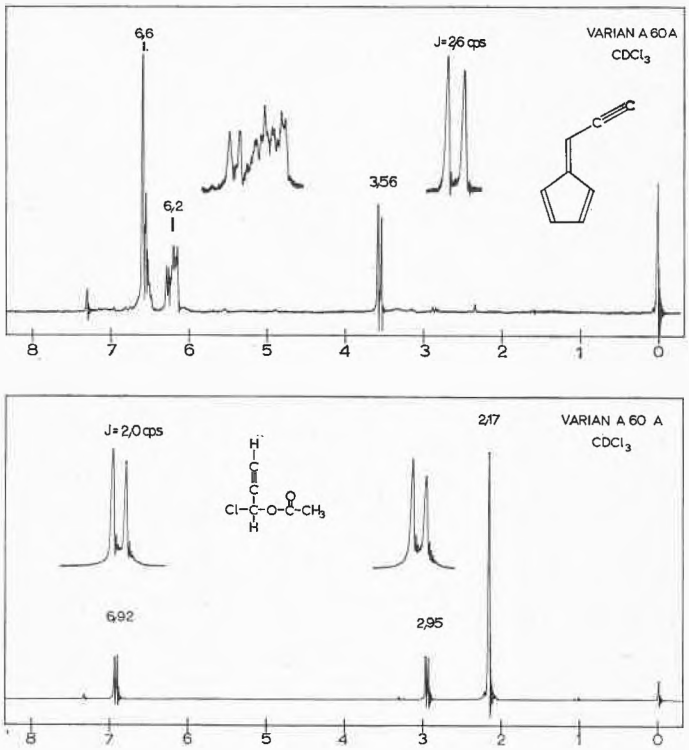


Abb. 1. NMR-Spektren von 3-Acetoxy-3-chlor-prop-1-in (1k) und 6-Äthinylfulven (3k)

M. Neuenschwander, R. Kyburz und R. Iseli
Institut für Organische Chemie der Universität Bern

*A New Kind of Hydroxoaluminate Anion**

Abstract

The investigation of the structure of α-$Ba_2[Al_4(OH)_{16}]$ by X-rays has established a new kind of hydroxoaluminate anion consisting of a cluster of four edge-sharing octahedra. This is compared with the ions found in $Ba_3[Al(OH)_6]_2$ and $Ba_2[Al_2(OH)_{10}]$, which are isolated octahedra and pairs of edge-sharing octahedra, respectively. Since all these products have been precipitated from solution, the structure of these anions might give some hints as to species present in aqueous solution.

Introduction

The structures of several of the barium aluminate hydrates (barium hydroxoaluminates) have already been investigated, including $Ba_3[Al(OH)_6]_2$[1], which was found to contain isolated $[Al(OH)_6]^{3-}$ octahedra, and $Ba_2[Al(OH)_5]_2$, which is more properly formulated as $Ba_2[Al_2(OH)_{10}]$ since it was found to contain pairs of $[Al(OH)_6]^{3-}$ octahedra sharing an edge[2,3]. A third member of this series, α-$Ba[Al(OH)_4]_2$, has now been shown to contain a yet more condensed hydroxoaluminate ion, a cluster of four edge-sharing octahedra of formula $[Al_4(OH)_{16}]^{4-}$.

Experimental

Single crystals of α-$Ba_2[Al_4(OH)_{16}]$ were prepared by A. H. M. Ahmed[4] in the course of an investigation of the system BaO–Al_2O_3–H_2O. Crystal data are given in table 1. The crystal structure was determined by standard methods using 696 reflections collected by a counter technique.

Table 1. Crystal Data of α-$Ba_2[Al_4(OH)_{16}]$

$a_0 = 5.65$ Å	$\alpha = 99° 2'$	Space Group: $P\bar{1}$	
$b_0 = 6.82$ Å	$\beta = 92° 34'$	Density, measured:	3.32 g/cm³
$c_0 = 8.94$ Å	$\gamma = 106° 1'$	Density, calc.:	3.338 g/cm³
$z = 2$			

Results

The form of the hydroxoaluminate anion is as shown in fig. 1. Approximate Al to O bond lengths are shown in fig. 2; only half of the anion is shown in fig. 2, the other half being related by a centre of symmetry situated half-

* Received August 17, 1970.

[1] A. H. Moinuddin Ahmed and L. S. Dent Glasser, *Acta Cryst. B 25* (1969) 2169.

[2] R. Louis and D. Moras, *Bull. Soc. Chim. France 1969*, 3471.

[3] A. H. Moinuddin Ahmed and L. S. Dent Glasser, *Acta Cryst. B 26* (1970) 867.

[4] A. H. Moinuddin Ahmed, PhD Thesis, University of Aberdeen, 1969.

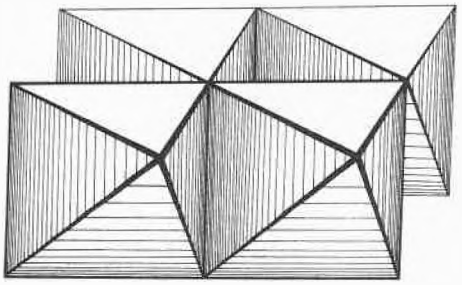


Fig. 1. General view of the $[Al_4(OH)_{16}]^{4-}$ ion. The $[Al_2(OH)_{10}]^{4-}$ ion could be represented by half of the figure

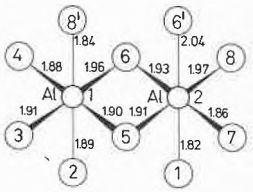


Fig. 2. Approximate Al to O bond lengths in Å. Symmetry produced oxygens are denoted 6′ and 8′

way between O(6) and O(6′). The octahedra are somewhat distorted, so that O to O distances along shared edges are significantly less than those along unshared edges. The anions are linked through the barium ions, which have very irregular polyhedra, and also through a system of hydrogen bonding.

The form of the anion is of great interest; the empirical formula could have been equally well satisfied through the formation of, for example, infinite chains of octahedra sharing edges, or infinite sheets of octahedra sharing corners. A similar observation could be made concerning the previously investigated compound $Ba_2[Al_2(OH)_{10}]$. In the solid state it might even be expected that such extended arrays should be energetically favoured, since Al to Al repulsions (which manifest themselves in the distortion of the octahedra to shorten the length of shared edges) would thereby be minimised.

Such extended entities are not however found, and we must perhaps seek the reason in the structures of the ions in the solutions from which these compounds crystallise. In the series

$$Ba_2[Al_4(OH)_{16}]$$
$$Ba_2[Al_2(OH)_{10}]$$
$$Ba_3[Al(OH)_6]$$

the pH of formation rises in the given order. It thus appears that in more alkaline solution the single $[Al(OH)_6]^{3-}$ species is prevailant whereas with falling pH (and, hence, less OH^- ion available) the Al ions tend to form clusters. Apparently chains or other extended entities are not favoured in solution.

Whether or not still larger clusters exist on either side of $p\mathrm{H} = 7$ is still controversial but may well be the case since from either side an amorphous hydroxide is eventually precipitated.

The behaviour may be compared with that of Cr^{3+} near $p\mathrm{H} = 7$. Here the formation of polynuclear complexes favours the production of an amorphous hydroxide when precipitation is slow. However, sufficiently rapid precipitation from fairly acid solution produces a fully crystalline hydroxide $Cr(OH)_3, 3H_2O$[5,6].

A full account of this structure determination will be submitted to *Acta Cryst.*

We thank Prof. H. F. W. Taylor for helpful discussions, Mr. J. S. Knowles for assistance with computer programming, and the Royal Society for providing a grant for one of us (R. G.).

Lesley S. Dent Glasser and R. Giovanoli**
Department of Chemistry, University of Aberdeen, Meston Walk, Old Aberdeen, AB9 2UE, Scotland

** On leave from: Laboratorium für Elektronenmikroskopie, Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern, Freiestraße 3, CH-3012 Bern 9.

[5] J. C. P. Broekhoff, PhD Thesis, Technische Hogeschool, Delft, 1969.

[6] W. Stadelmann, Lizentiatsarbeit, Universität Bern, 1969.

Versammlungsberichte

Berner Chemische Gesellschaft

22. Mai 1970

Wolfgang Mehl (Orbisphere Corporation, 91, route de la Capite, 1223 Cologny/Genève), *Organische Halbleiter – elektrische und optische Vorgänge in organischen Kristallen und Polymeren*

Wenn man als «Halbleiter» ein Material mit geringer Leitfähigkeit definiert, dessen Widerstand mit wachsender Temperatur oder unter Bestrahlung von Licht mit geeigneter Wellenlänge abnimmt, dann können praktisch alle organischen Materialien mit alternierenden Doppelbindungen sowie einige andere organische Stoffgruppen, z. B. Proteine und Polymeren, als «organische Halbleiter» bezeichnet werden.

Am besten untersucht sind die relativ einfach aufgebauten homomolekularen Kristalle, z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe und Phthalocyanine, während andere Festkörper, z. B. Farbstoffe, Ladungsübergangs-Komplexe und die TCNQ-Anionenradikalsalze weniger intensiv untersucht worden sind, obwohl sie interessante elektrische Eigenschaften aufweisen[1].

Der Hauptgrund für diese Diskrepanz ist in dem Umstand zu suchen, daß die polymolekularen Moleküle eine relativ komplizierte Struktur haben und größere Einkristalle nur schwierig hergestellt werden können.

Die monomolekularen Kristalle werden in guter Näherung als vollkommene elektrische Isolatoren beschrieben. Sie leiten Elektrizität nur dann, wenn Elektrizitätsträger von außen in sie injiziert werden, ähnlich wie Elektronen aus der Glühkathode in das Vakuum der Elektronenröhren.

[1] O. H. LeBlanc in *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, Vol. III; Herausgeber D. Fox, M. M. Labes und A. Weissberger, Interscience, New York 1967.

Während das Vakuum der Elektronenröhre durch hinreichendes Auspumpen praktisch vollkommen gemacht werden kann, gibt es in Kristallen stets eine große Zahl von Imperfektionen, sowohl Fehler im Kristallgitter als auch chemische Verunreinigungen. An diesen Fehlstellen können im Durchgang durch den Kristall befindliche Ladungsträger eingefangen und immobilisiert werden. Die Haftstellen haben deshalb einen großen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften von Kristallen. Bei Polymeren ist die Anzahl der Haftstellen so groß, daß fast alle injizierten Ladungsträger eingefangen werden und deshalb die Beweglichkeit von Ladungsträgern sehr gering ist.

Häufig werden Metalle oder Elektrolytlösungen, die Redox-Systeme enthalten, als Kontakte für die Injektion von Ladungsträgern in organische Kristalle benutzt. Das Gleichgewicht an der Grenzfläche zwischen einem organischen Halbleiter und einem Elektrolyten oder einem Metall ist bestimmt durch die Gleichheit der elektrochemischen Potentiale für Elektronen (Fermi-Niveau) auf den beiden Seiten der Grenzfläche. Gleichgewicht stellt sich ein durch den Fluß von Elektronen von einer Phase in die andere, wodurch sich eine elektrostatische Potentialdifferenz ausbildet. Experimentelle Untersuchungen haben gezeigt, daß die elektrostatische Potentialdifferenz in den meisten Fällen durch den Unterschied in den elektrochemischen Potentialen für Elektronen in den beiden Phasen vor Kontakt bestimmt wird, d.h. die Wechselwirkung ist rein elektrostatisch, und spezifische chemische Reaktionen können vernachlässigt werden.

Die Stromspannungskurven für die Systeme Metall–organischer Halbleiter bzw. Redox-Elektrolyt–organischer Halbleiter werden für nicht zu hohe Spannungen von den Eigenschaften der organischen Kristalle (z.B. Beweglichkeit der freien Ladungsträger, Art und Verteilung der Haftstellen usw.) bestimmt, während für hinreichend hohe Spannungen ein Grenzstrom beobachtet wird, der durch die Injektionsrate vom Kontakt in den Kristall bestimmt wird. Für elektrolytische Kontakte ist die Injektionsrate identisch mit der Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion, die auf diese Weise sehr einfach bestimmt werden kann[2].

Wenn ein organischer Kristall in geeigneter Weise mit Licht bestrahlt wird, z.B. durch einen Kontakt hindurch, so wird ein Photostrom beobachtet, der in einem weiten Wellenlängenbereich in gleicher Weise wie das Absorptionsspektrum von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes abhängt.

Für anorganische Halbleiter, insbesondere Valenzkristalle, beruht der Photostrom im allgemeinen auf dem Übergang von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband, wodurch ein einfacher Zusammenhang zwischen dem Bandabstand und der langwelligen Energieschwelle für die Photoleitfähigkeit hervorgerufen wird.

Dieser einfache Zusammenhang besteht für die organischen Molekülkristalle nicht. Es kann gezeigt werden, daß in einem weiten Wellenlängenbereich durch das Licht angeregte Zustände (Frenkel-Exzitonen) erzeugt werden, die sich durch einen den Diffusionsgesetzen gehorchenden Vorgang im Kristall bewegen und die an der Kristalloberfläche durch «Dissoziation» Ladungsträger erzeugen. Diese können durch ein angelegtes elektrisches Feld durch den Kristall hindurch gezogen werden und so eine «Photoleitfähigkeit» ergeben. Es hat sich gezeigt, daß die «Dissoziation» von Exzitonen an der Oberfläche eines Kristalles, der sich im Kontakt mit einem Redoxelektrolyten befindet, auf einer Reaktion zwischen einem Elektronenakzeptor A bzw. Elektronendonor D im Elektrolyten und einem elektronisch angeregten Molekül M* in der Oberfläche des Kristalles besteht, z.B.

$$A + M^* \rightarrow A^- + M^+$$

Die positive Ladung in M^+ ist beweglich und verleiht dem Kristall die Photoleitfähigkeit.

Für die «Photoreaktion» ist die Änderung der freien Standardenergie gegenüber der «Dunkelreaktion»

$$A + M \rightarrow A^- + M^+$$

um den Betrag $\Delta F_P = \Delta F_D - E_X$
reduziert, wobei E_X die Energiedifferenz zwischen dem angeregten und dem Grundzustand des organischen Moleküls ist.

Dieser Zusammenhang konnte durch experimentelle Untersuchungen quantitativ untersucht werden[3].

Für energiereichere Lichtstrahlen folgt der Strom nicht dem Absorptionsspektrum, und die Ladungsträger werden nunmehr durch Ionisation der Moleküle erzeugt[4].

Die Ursachen für die Photoleitfähigkeit in den komplizierten, polymolekularen Systemen ist noch weitgehend unbekannt.

Autoreferat

[2] W. Mehl und J. M. Hale in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 6; Herausgeber P. Delahay und C. W. Tobias, Interscience, New York 1967.

[3] W. Mehl und J. M. Hale, *Disc. Faraday Soc. 45* (1968) 30.

[4] M. Pope, *J. Chem. Physics 47* (1967) 2997.

Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

23. Juni 1970

Achim Müller (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Deutschland), *Untersuchungen an Chalkogenometallaten der Übergangsmetalle*

Schon Berzelius (1826) beobachtete, daß beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in wäßrige Lösungen von Oxoanionen der Übergangsmetalle Ionen gebildet werden, in denen der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Später wurden von Krüss (1884), Corleis (1886) und Feit (1932) verschiedene Salze in reiner Form isoliert. Entsprechende Untersuchungen wurden von Lenher und Fruehan (1927) und Wendehorst (1928) mit Selenwasserstoff durchgeführt. Da diese Verbindungen infolge ihres einfachen Aufbaus eine weitgehende Interpretation ihrer Schwingungs- und Elektronenspektren erlauben, haben wir uns erneut mit diesen Reaktionen beschäftigt, neue Salze dargestellt und sie spektroskopisch und röntgenographisch untersucht. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnten einige der in den älteren Arbeiten angegebenen Verbindungen (z.B. bei Wendehorst) nicht bestätigt werden, in anderen Fällen wurden verbesserte Darstellungsmethoden gefunden. In Tabelle 1 sind alle bisher bekannten Ionen aufgeführt.

Die Reaktion der Oxoanionen MeO_4^{n-} (Me = V, Mo, W, Re) mit H_2S bzw. H_2Se in wäßriger Lösung wurde spektralphotometrisch verfolgt. Hierbei zeigte sich, daß alle Substitutionsstufen gemäß

$$MeO_4^{n-} \xrightarrow[I]{H_2X} MeO_3X^{n-} \xrightarrow[II]{H_2X} MeO_2X_2^{n-} \xrightarrow[III]{H_2X} MeOX_3^{n-} \xrightarrow[IV]{H_2X} MeX_4^{n-}$$

nacheinander durchlaufen werden. Das Auftreten von isosbestischen Punkten im Elektronenspektrum zeigt, daß bei dieser Reaktion im wesentlichen immer nur zwei Spezies nebeneinander vorliegen[1]. Der Grund hierfür ist, daß die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Schwefel- bzw. Selengehalt des Ions stark abnimmt. (Im Falle der Reaktion zwischen MoO_4^{2-} und H_2S unterscheiden sich die Geschwindigkeits-

[1] P. J. Aymonino, A. C. Ranade, E. Diemann und A. Müller, *Z. anorg. allg. Chem. 371* (1969) 300.

konstanten [in Mol/sec] der Stufen I und II, II und III usw. um eine Zehnerpotenz).

Die IR- und Ramanspektren aller Verbindungen wurden eingehend untersucht und zugeordnet. Die Valenzschwingungen ν(MeO), ν(MeS) und ν(MeSe) liegen in folgenden Erwartungsbereichen (vgl. u. a.[2,3]):

$$\nu\,(\mathrm{MeO}) \approx 800\text{–}950\ \mathrm{cm^{-1}}$$
$$\nu\,(\mathrm{MeS}) \approx 450\text{–}510\ \mathrm{cm^{-1}}$$
$$\nu\,(\mathrm{MeSe}) \approx 250\text{–}370\ \mathrm{cm^{-1}}$$

Für viele Ionen wurden nach verschiedenen Modellen Kraftkonstanten berechnet. Die Werte deuten in allen Verbindungen auf das Vorliegen von MeO-, MeS- und MeSe-π-Bindungen hin. Die Valenzkraftkonstante für eine bestimmte Bindung MeX ist nahezu übertragbar.

Tabelle 1 zeigt weiterhin die im Elektronenspektrum der untersuchten Ionen beobachteten längstwelligen Absorptionsbanden. Hier konnten verschiedene Gesetzmäßigkeiten gefunden werden. Trägt man z. B. die Energie des längstwelligen Überganges ν_1 in der Reihe

$$O_xMeO_{4-x}^{n-} \rightarrow O_xMeS_{4-x}^{n-} \rightarrow O_xMeSe_{4-x}^{n-} \quad (\text{für } x = 0, 1, 2 \text{ oder } 3)$$

gegen die Ionisierungsspannung von O,S und Se auf, so erhält man lineare Beziehungen. Entsprechendes wird gefunden, wenn man ν_1 von Ionen mit gleichen Liganden gegen die optische Elektronegativität des Zentralatoms aufträgt. Diese Befunde machen wahrscheinlich, daß es sich bei ν_1 annähernd um einen Elektronenübergang vom Liganden mit der geringsten Ionisierungsspannung zum Zentralatom handelt[4,5,6]. Im Falle von Ionen mit T_d-Symmetrie kann ν_1 mittels eines vereinfachten MO-Schemas einem Übergang $t_1 \rightarrow 2e$ zugeordnet werden, also einem *charge transfer*-Übergang von der nichtbindenden MO des Liganden in ein nicht besetztes *d*-Orbital des Zentralatoms. SCC–MO-Rechnungen ergeben das gleiche Bild.

Viele der dargestellten Salze wurden mittels Einkristall- und Pulveraufnahme röntgenographisch untersucht. Es ergab sich, daß Cs_2MoOS_3, Cs_2WOS_3, Cs_2MoOSe_3, Cs_2WOSe_3, $Cs_2WO_2Se_2$, Cs_2WSe_4, Cs_2MoOS_2Se, Cs_2WOS_2Se, $Cs_2MoOSSe_2$ und Cs_2WOSSe_2 orthorhombisch in der Raumgruppe D_{2h}^{16} – Pnma mit Z = 4 kristallisieren und isotyp mit β-K_2SO_4 sind[8]. Die Gitterkonstanten liegen in folgenden Bereichen (vgl. auch[7]):

$$a \approx 9{,}7\text{–}10{,}3\ \text{Å},\ b \approx 7{,}2\text{–}7{,}5\ \text{Å},\ c \approx 12{,}2\text{–}13{,}0\ \text{Å}.$$

Das Verhältnis der Gitterkonstanten ist mit

$$a : b : c \approx 1{,}35 : 1 : 1{,}7$$

annähernd konstant.

Von $(NH_4)_2MoSe_4$, $(NH_4)_2WSe_4$ und Cs_2MoOS_3 (alle im β-K_2SO_4-Typ)[8] wurden vollständige Strukturbestimmungen durchgeführt. Die Salze $(NH_4)_2MoO_2S_2$, $(NH_4)_2WO_2S_2$[8], $(NH_4)_2MoO_2Se_2$ und $(NH_4)_2WO_2Se_2$, in denen Wasserstoffbrückenbindungen nachgewiesen werden konnten, fallen aus der allgemeinen Systematik heraus. Sie kristallisieren monoklin in der Raumgruppe C_{2h}^6-C2/c mit Z = 4.

Bei der Reaktion der entsprechenden wasserfreien Salze mit HCl in Dimethyläther bei — 78 °C konnte die Bildung der folgenden Säuren nachgewiesen werden[18]: H_2WS_4 (GATTOW[9], 1967), H_2WSe_4, H_2WOS_3, H_2WOSe_3, $H_2WO_2S_2$ und $H_2WO_2Se_2$.

Die Verbindungen wurden durch ihre Elektronenspektren identifiziert und charakterisiert. Sie sind jedoch sehr instabil, so daß eine Isolierung bisher nicht gelang.

Tabelle 1. Bisher dargestellte Ionen, ihre Farbe in Lösung, Bandenlagen im Elektronenspektrum (in kK), in Klammern Werte von Ionen XY_4^{n-}, die mit SCCC–MO-Rechnungen für den Übergang $t_1 \rightarrow 2e\,(\nu_1)$ berechnet wurden.

	Farbe	ν_1	ν_2	ν_3	Lit.	ν_1 [a] / $(t_1 \rightarrow 2e)_{ber}$
$VO_2S_2^{3-}$	gelb-orange	21,8	27,8	32,8	10	
VOS_3^{3-}	rot	19,2	21,8	30,8	5,10	
VS_4^{3-}	rot-violett	18,6	25,4	28,5	10	
$VO_2Se_2^{3-}$	rot	19,2 (?)			11	
$VOSe_3^{3-}$	rot-violett	15,6	19,2		11	
VSe_4^{3-}	violett	15,6	21,5		11,13	(18,3)
MoO_3S^{2-}	gelb	25,4	34,7		4	
$MoO_2S_2^{2-}$	orange	25,4	31,4	34,7	4	
$MoOS_3^{2-}$	orange-rot	21,5	25,5	32,0	4	
MoS_4^{2-}	rot	21,4	31,5	41,3	4	(26,0)
MoO_3Se^{2-}	orange	22,2	31,7		12	
$MoO_2Se_2^{2-}$	rot	22,0	28,5	32,0	13	
$MoOSe_3^{2-}$	rot-violett	17,9	22,0	28,45	15	
$MoSe_4^{2-}$	blau-violett	18,0	26,0		13	(17,3)
WO_3Se^{2-}	gelb	27,0	38,0		12	
$WO_2Se_2^{2-}$	orange	27,0	34,0	38,0	13	
$WOSe_3^{2-}$	orange	22,1	26,0	34,1	6	
WSe_4^{2-}	rot	21,6	31,6		13	(21,1)
WO_3S^{2-}	schwachgelb	30,6	41,0		4	
$WO_2S_2^{2-}$	gelb	30,6	36,6	41,0	4	
WOS_3^{2-}	gelb	26,7	29,9	37,0	4	
WS_4^{2-}	gelb	25,5	36,1		4	(31,2)
$MoOS_2Se^{2-}$	rot	24,3	31,0	42,5	14	
WOS_2Se^{2-}	gelb	29,1	36,0	48,4	14	
$MoOSSe_2^{2-}$	rot	18,5	23,15	30,75	16	
$WOSSe_2^{2-}$	orange	23,25	26,75	33,5	16	
ReO_3S^-	gelb	28,6	33,6	46,5	10	
$ReO_2S_2^-$	orange	25 (?)	32 (?)		10	
$ReOS_3^-$	rot	19,8	25,5	32,3	10	
ReS_4^-	rot-violett	19,8	32,0	44,0	17	

[a] R. KEBABCIOGLU und A. MÜLLER, *Chem. Physics Letters*, in Vorbereitung.

[2] A. MÜLLER, B. KREBS, W. RITTNER und M. STOCKBURGER, *Ber. Bunsenges. physik. Chem. 71* (1967) 182.

[3] A. MÜLLER, B. KREBS, R. KEBABCIOGLU, M. STOCKBURGER und O. GLEMSER, *Spectrochim. Acta 24A* (1968) 1831.

[4] A. MÜLLER, E. DIEMANN, A. C. RANADE und P. J. AYMONINO, *Z. Naturforsch. 24b* (1969) 1247.

[5] E. DIEMANN und A. MÜLLER, *Spectrochim. Acta 26A* (1970) 215.

[6] A. MÜLLER und E. DIEMANN, *Chem. Ber. 102* (1969) 2044.

[7] G. GATTOW und A. FRANKE, *Z. anorg. allg. Chem. 362* (1967) 11.

[8] A. MÜLLER, E. DIEMANN und U. HEIDBORN, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

[9] G. GATTOW und A. FRANKE, *Z. anorg. allg. Chem. 362* (1967) 17.

[10] A. C. RANADE, A. MÜLLER und E. DIEMANN, *Z. anorg. allg. Chem. 373* (1970) 258.

[11] A. MÜLLER, A. C. RANADE und V. V. K. RAO, *Spectrochim. Acta*, im Druck.

[12] A. MÜLLER, A. C. RANADE und W. RITTNER, *Z. anorg. allg. Chem.*, Druck.

[13] A. MÜLLER und E. DIEMANN, *Chem. Ber. 102* (1969) 945.

[14] A. MÜLLER und E. DIEMANN, *Chem. Ber. 102* (1969) 2603.

[15] A. MÜLLER und E. DIEMANN, *Chem. Ber. 102* (1969) 3277.

[16] A. MÜLLER und E. DIEMANN, *Z. anorg. allg. Chem. 373* (1970) 57.

[17] A. MÜLLER, E. DIEMANN und V. V. K. RAO, *Chem. Ber.*, im Druck.

[18] A. MÜLLER, H. SCHULZE und E. DIEMANN, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.

Autoreferat

Chronik

50 Jahre Schweizerischer Chemiker-Verband

Am 4. Juli 1920 wurde in der alten Kavalleriekaserne am Bollwerk zu Bern, die eine Reihe naturwissenschaftlicher Institute der Universität beherbergte, der Schweizerische Chemiker-Verband gegründet. Es war daher naheliegend, wiederum in der Bundeshauptstadt – diesmal allerdings im schönen Berner Rathaus – der fünfzigsten Wiederkehr dieser Gründungsversammlung zu gedenken.

Die Feierlichkeiten zum 50jährigen Bestehen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes begannen am Abend des 28. August 1970 mit einem festlichen Konzert der «Camerata Bern». Unter der Leitung von Konzertmeister ALEXANDER VAN WIJNKOOP spielte das ausgezeichnete Streicher-Kammerensemble Werke von TELEMANN, J. CH. BACH und MENDELSSOHN.

Prof. Dr. E. CHERBULIEZ, Ehrenmitglied des SChV

Dr. H. HAUSWIRTH, Ehrenmitglied des SChV

Als Exponent des Jubilars durfte Dr. MAX LÜTHI, Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, am 29. August 1970 im Berner Großratssaal eine große Zahl von Gästen, Gratulanten und Verbandsmitgliedern mit ihren Damen zur Jubiläumsfeier begrüßen. In seiner Ansprache umriß Dr. LÜTHI die Entwicklung und den heutigen Standort des Schweizerischen Chemiker-Verbandes. Bis in die Zeit nach dem Zweiten Weltkrieg blieb der SChV vornehmlich ein Berufsverband, dessen besondere Tätigkeit in der Wahrung der Standesinteressen bestand. Hebung des Ansehens des Chemikerstandes, der damals andern akademischen Berufen nicht gleichgestellt war, und die Sorge um Arbeitsplätze für ein Überangebot an ausgebildeten Chemikern waren vorerst die wichtigsten Aufgaben des neugegründeten Verbandes. Den veränderten Zeiten entsprechend hat sich die Zielsetzung jedoch heute grundlegend gewandelt. Soziale Sorgen kennt der heutige Chemiker kaum mehr, und seine Leistungen sind zum mindesten besser anerkannt. Es besteht ein ausgesprochener, ja schwerwiegender Mangel an Chemikern. Dementsprechend gehen heute die Hauptbestrebungen des SChV dahin, das berufliche, wissenschaftliche und technische Rüstzeug der Mitglieder und eines weiteren interessierten Kreises auszubauen. Für Einzelheiten über die Verbandstätigkeit sei auf den im Augustheft *(Chimia 24,* 281–9) erschienenen historischen Abriß von Dr. MAX LÜTHI hingewiesen.

An der Gründungsversammlung vor 50 Jahren beglückwünschte der damalige Vorsteher des Departementes des Innern, Bundesrat CHUARD, der, selbst Chemiker, fast widerwillig in die Landesregierung eingezogen war, das Unternehmen. An der Jubiläumssitzung 50 Jahre später überbrachte nun Bundespräsident Prof. Dr. H. P. TSCHUDI die Glückwünsche der obersten Landesbehörde. Als Basler bekannte er sich persönlich als mit der Chemie verbunden. In seiner Begrüßungsansprache führte der Bundespräsident aus, daß die zentralen Aufgaben des Schweizerischen Chemiker-Verbandes heute in erster Linie bei der Ausbildung und Förderung des Nachwuchses in Zusammenarbeit mit Hochschulen und Behörden zu suchen seien. Der Bundesrat schenke zwar der Forschungspolitik seine besondere Aufmerksamkeit, doch müsse er sich auf die Förderung der Hochschulen und der Grundlagenforschung beschränken. Die Förderung der angewandten Forschung bleibe andern Institutionen vorbehalten. Eine weitere wichtige Aufgabe des SChV sieht der Bundesrat in der Mitwirkung an den Bemühungen zum Schutze des Menschen vor schädlichen Umweltseinflüssen.

Als Vertreter der Berner Regierung begrüßte Regierungsrat S. KOHLER, Erziehungsdirektor des Kantons Bern, die Festversammlung. Er wies auf die vielfältige Bedeutung hin, die der Chemie in der heutigen Zeit zufällt.

Die Zahl der weiteren Gratulanten war so groß, daß sie in Gruppen eingeteilt werden mußten, für die je ein Gruppenleiter das Wort an die Anwesenden richtete. So sprach Prof. Dr. FRANZ PATAT, stellvertretender Vorsitzender der Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V., für die einschlägigen ausländischen Gremien, zu denen der SChV insbesondere in den letzten Jahren durch die Veranstaltung gemeinsamer Tagungen vertiefte Beziehungen unterhält. Im Namen der schweizerischen Ausbildungsstätten, von denen

Vertreter des Gymnasiums Bern, aller schweizerischen Universitäten und der Technischen Hochschulen sowie der Höheren Technischen Lehranstalten Burgdorf und Winterthur anwesend waren, dankte Professor BERNHARD SUSZ von der Universität Genf dem Geburtstagskind für seinen wertvollen Beitrag zur Ausbildung und Weiterbildung des Chemikernachwuchses, wie er insbesondere auch durch die Herausgabe der *Chimia* geleistet werde. Die Basler Chemische Industrie war durch Dr. O. ISLER, Direktor der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, vertreten. Die ILMAC, Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, die 1959 erstmals vom SChV in Zusammenarbeit mit der Schweizerischen Gesellschaft für Automatik organisiert wurde, hat mitgeholfen, enge freundschaftliche Verbindungen zu andern schweizerischen Gesellschaften zu schaffen. So sind heute im Patronatskomitee der ILMAC die folgenden Gesellschaften vertreten, für die Prof. Dr. H. DAHN von der Universität Lausanne das Wort ergriff: Schweizerische

Dr. J. T. CLERC, Preisträger des SChV

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 Materialprüfungen in der Technik SVMT; Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker; Schweizerische Vereinigung der Lack- und Farbenchemiker; Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft; Vereinigung diplomierter Chemiker HTL; Verein Schweizerischer Lederindustrie-Chemiker. Auch nichtchemische Beziehungen unterhält der SChV. Jahrelange gute Zusammenarbeit mit dem Haus Sauerländer in Aarau, der Firma Mosse, Zürich, und der Direktion der Basler Mustermesse schufen auch in dieser Richtung freundschaftliche Beziehungen. Messedirektor Dr. H. HAUSWIRTH vertrat diese Gruppe der Gratulanten.

Mit Genugtuung durfte der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes an dieser Jubiläumsfeier zur Kenntnis nehmen, daß die drei Grundpfeiler der heutigen Verbandstätigkeit, ILMAC – *Chimia* – Vortragstagungen, wichtige Aufgaben zu erfüllen vermögen. Der SChV hat es verstanden, sich auf moderne Probleme einzustellen. Das von ihm veranstaltete dreitägige Symposium über Biopolymere, welches der Jubiläumsfeier vorausgegangen war, illustrierte wohl in schönster Weise die ungeahnte Entwicklung und den heutigen interdisziplinären Charakter der Chemie, die auch in Gebieten wie Biologie, Medizin, Genetik u.a. eine stets wachsende Rolle zu spielen beginnt.

Nicht nur durch die sorgfältige Organisation dieses Symposiums, sondern auch durch einen neuen Beitrag zur Förderung junger Forscher bewies der Jubilar seine heutige Tatkraft und Prosperität. An der Feier wurde nämlich erstmals vom Vorstand des Verbandes ein

Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

für eine hervorragende wissenschaftliche Arbeit auf dem Gebiet der Chemie verliehen, der fortan jährlich erteilt werden soll. Erster Preisträger ist Dr. JEAN THOMAS CLERC, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Laboratorium für organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Der Preis wurde ihm für seine Arbeiten auf dem Gebiete der Instrumentalanalyse organischer Verbindungen zuerkannt.

Zwei verdienten Persönlichkeiten verlieh der Schweizerische Chemiker-Verband an diesem Festtag die Ehrenmitgliedschaft: Prof. Dr. E. CHERBULIEZ, Präsident des Schweizerischen Komitees für Chemie, dem auch der SChV angehört, und Redaktor der *Helvetica Chimica Acta*, «en témoignage de reconnaissance pour les éminents services qu'il a rendu à la chimie suisse», und Dr. H. HAUSWIRTH, Direktor der Schweizer Mustermesse, Basel, «in Anerkennung seiner großen Verdienste um die Förderung der Bestrebungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes».

Eigentliches Kernstück und Höhepunkt der Jubiläumsfeier im Rathaus Bern bildete indessen der Vortrag von Prof. Dr. HUBERT BLOCH, Ciba Aktiengesellschaft, Basel, über «*Gedanken zur schweizerischen Wissenschaftspolitik*». Er ist auf den Seiten 321 bis 327 dieses Heftes im vollen Wortlaut wiedergegeben.

Die Festsitzung wurde von Vorträgen des Uebeschi-Chores der Berner Liedertafel unter der Leitung von PETER GIMMEL würdig eingerahmt.

Mit einem festlichen Bankett im Hotel «Bellevue» fand die Berner Jubiläumsfeier ihren geselligen Abschluß.

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich. Der Bundesrat hat die folgenden Mitarbeiter wissenschaftlicher Institute und Laboratorien als Assistenzprofessoren gewählt: PD Dr. sc. techn. RICHARD R. ERNST für physikalische Chemie; PD Dr. sc. nat. JÜRG LANG für Physik; Dr. sc. math. CARL AUGUST ZEHNDER für Computerwissenschaften. – Prof. Dr. HANS GEORG ELIAS, Assistenz-Professor für organisch-chemische Technologie, insbesondere makromolekulare Chemie, wird auf Ende Sommersemester 1971 zurücktreten, um die Stelle eines Direktors des Laboratory for Molecular Science der Michigan Foundation for Advanced Research in Midland, Michigan, USA, zu übernehmen. – Auf den 1. April 1971 wird Prof. Dr. GEROLD SCHWARZENBACH, Ordinarius für anorganische Chemie, in den Ruhestand treten.

Universität Lausanne. PD Dr. RICHARD BRAUN, Mitarbeiter am Schweizerischen Institut für Krebsforschung in Lausanne, wurde zum assoziierten Professor ernannt. Professor BRAUN befaßt sich mit Zellularbiologie.

Universität Zürich. Dr. med. PHILIPP CHRISTEN hat sich für das Gebiet der Biochemie habilitiert. – Prof. Dr. CONRAD BURRI, Ordinarius für spezielle Mineralogie und Petrographie, ist auf Ende des Sommersemesters 1970 zurückgetreten und wurde zum Honorarprofessor ernannt.

† *Professor Otto Heinrich Warburg.* In Berlin ist im Alter von 86 Jahren der bekannte Physiologe und Nobelpreisträger Otto Heinrich Warburg gestorben. Professor Warburg übernahm 1931 die Leitung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Zellphysiologie in Berlin und erhielt im selben Jahr den Nobelpreis für Medizin für seine Entdeckungen auf dem Gebiet der Atmungsfermente. Sehr bedeutend waren auch seine Beiträge zur Aufklärung der Gärungsprozesse. Er fand, das Krebszellen anaerob wachsen können, wobei sie ihren Energiebedarf durch Glykolyse decken. Ausgehend von dieser Tatsache, entwickelte er eine Krebstheorie, die viel beachtet und diskutiert wurde.

Informationen

«*Datenverarbeitung in der analytischen Chemie*» *und* «*Fortschritte in der instrumentellen Analyse.*» Vom 17. bis 19. November 1970 findet in Basel (Schweiz) eine Analytikertagung mit obigem Thema statt. Sie wird gemeinsam veranstaltet von der Schweizerischen Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, der Gesellschaft Schweizer Mikroanalytiker, der Österreichischen Gesellschaft für Mikrochemie und Analytische Chemie im Verein Österreichischer Chemiker und der Fachgruppe «Analytische Chemie» in der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Neben 34 Diskussionsvorträgen werden folgende Plenarvorträge gehalten: Dr. J. Bierens de Haan, Genf: L'analyse et l'informatique au laboratoire de chimie clinique, une rencontre exemplaire. – Dr. Thomas Clerc, Zürich: Daten- und Informationsverarbeitung in der analytischen Chemie. – Prof. Dr. W. Simon, Zürich: Entwicklungen auf dem Gebiete von ionenselektiven Sensoren. – Prof. Dr. H. Malissa, Wien: Die Bedeutung der Semiotik und des Informationsgehaltes zur Erstellung automatischer Analysensysteme. – Prof. Dr. E. Schwarz-Bergkampf, Leoben: Auswertung der analytischen Daten in bivariablen Systemen. – Dr. K. Henneberg, Mülheim/Ruhr: Der Informationsinhalt physikalischer und analytischer Methoden und seine Erfassung mit elektronischer Datenverarbeitung (am Beispiel der Massenspektrometrie und GCMS-Kopplung). – Dr. R. Kaiser, Ludwigshafen: Systematische Fehler in der Analyse. – Prof. Dr. G. Bergmann, Bochum: Datenverarbeitung in der spektrochemischen Analyse. – Auskunft und Anmeldung bis spätestens 12. Oktober 1970 bei der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Abteilung Fachgruppen, Postfach 119075, 6000 Frankfurt am Main. Für die Interessenten aus der Schweiz kann auch Auskunft beim Sekretariat der Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, Eidgenössisches Gesundheitsamt, Haslerstraße 16, 3001 Bern, erfragt werden.

Symposium über die Anwendung von schnellen Teilchen in Physik, Chemie und Biologie. Vom 27. bis 29. September 1970 organisiert das Institut d'Electrochimie et de Radiochimie de l'Ecole Polytechnique Fédérale in Lausanne ein Symposium mit folgenden Hauptthemen: Wirkung schneller Teilchen in anorganischen und organischen Festkörpern; Analyse durch Aktivierung mittels schneller Neutronen und geladener Teilchen; Herstellung und Trennung von Radio-Nukleiden im Cyclotron; Biologische und medizinische Verwendung von Radioisotopen mit kurzer Halbwertszeit. Anfragen sind an das Institut d'Electrochimie et de Radiochimie de L'EPF, Avenue César Roux 29, 1005 Lausanne, Telefon 021/41 29 01, zu richten.

New Trends in the Anti-Corrosion Coatings ist das Thema eines internationalen Kongresses, der am 22. und 23. Oktober 1970 in Mailand stattfinden wird. Auskunft erteilt das Kongreß-Sekretariat, Via Visconti Venosta 7, I-20122 Milano, Italien.

Die Anwendung flüssiger Kristalle. Unter diesem Titel führt die Technische Akademie Eßlingen e. V. – ein Institut des Kontaktstudiums an der Universität Stuttgart – für Physiker, Chemiker, Ingenieure, Ärzte und Werbefachleute am 19. und 20. Oktober 1970 einen Lehrgang durch, bei dem die Anwendung von flüssigen Kristallen in Forschung, Medizin, Materialprüfung, Elektrotechnik und Werbetechnik im Vordergrund steht. Der Neuheit dieser Materie entsprechend dürfte dieses Thema für den in Forschung und Entwicklung tätigen Naturwissenschafter, Techniker und Mediziner von besonderem Interesse sein. Für nähere Informationen wende man sich an die Technische Akademie e. V., Postfach 748, D-7300 Eßlingen.

Jahrestreffen 1970 der Verfahrens-Ingenieure in München. Als 99. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen veranstaltet die Verfahrenstechnische Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure das vom 13. bis 15. Oktober 1970 in München stattfindende Jahrestreffen. Um Näheres zu erfahren, wende man sich an den Verein Deutscher Ingenieure, Abteilung Organisation, Postfach 1139, D-4 Düsseldorf 1.

Schutz von Stahlkonstruktionen gegen atmosphärische Korrosion ist das Thema einer internationalen Tagung, die anläßlich des 20. Jahrestages der Gründung des Prager Staatlichen Forschungsinstituts für Materialschutz G. V. Akimova, gleichzeitig als 57. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion, vom 24. bis 26. November 1970 in Prag veranstaltet wird. Die Tagung wird durchgeführt von der Tschechoslowakisch-wissenschaftlichen und technischen Gesellschaft und dem Staatlichen Forschungsinstitut für Materialschutz. Zu den folgenden Hauptthemen sind bis jetzt 38 Vorträge vorgesehen: 1. Atmosphärische Korrosion von Kohlenstoffstählen und niedriglegierten Stählen. – 2. Erfahrungen mit der Verwendung niedriglegierter Stähle zur Herstellung von Konstruktionen. – 3. Schutzüberzüge von Stahlkonstruktionen. – 4. Moderne Oberflächenbehandlungsverfahren bei der Herstellung und Instandhaltung von Stahlkonstruktionen. Auskunft erteilt das Sekretariat des Staatlichen Forschungsinstituts für Materialschutz, U mestanského pivovaru 4, Praha 7, CSSR.

Tagung über wirtschaftliche und gesellschaftliche Auswirkungen des Technischen Fortschrittes. Unter der Schirmherrschaft von Bundeswirtschaftsminister Schiller wird der Verein Deutscher Ingenieure (VDI) und seine Hauptgruppe «Mensch und Technik» vom 19. bis 21. November 1970 in Ludwigshafen eine Tagung über «Wirtschaftliche und gesellschaftliche Auswirkungen des Technischen Fortschrittes» veranstalten. Zweck dieser Tagung ist es, einer breiten Öffentlichkeit deutlich zu machen, daß die Verantwortung, die der technische Fortschritt unserer Generation aufbürdet, erkannt wird, und daß Wahrnehmen dieser Verantwortung Kontrolle des technischen Fortschrittes bedeutet. Namhafte Vertreter der Wirtschafts- und Sozialwissenschaften, der Naturwissenschaften und der Philosophie konnten als Referenten gewonnen werden. Die Referate behandeln volkswirtschaftliche Konsequenzen, soziale Auswirkungen und kybernetische Systemanalysen des technischen Fortschrittes. Weitere Themen betreffen die Bedeutung wissenschaftlicher und technischer Erkenntnisse für die gesellschaftlichen Wertordnungen, die Möglichkeiten rationaler Steuerungen der Technik und das Beherrschen des Informationsproblems als Voraussetzung zur Steuerung des technischen Fortschrittes. Zu allen Referaten sind Diskussionen vorgesehen. Anfragen sind zu richten an den Verein Deutscher Ingenieure, Postfach 1139, D-4 Düsseldorf 1.

Abwasserbiologischer Einführungskurs. An der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt in München wird in der Zeit vom 1. bis 5. März 1971 ein abwasserbiologischer Einführungskurs durchgeführt unter der Leitung von Prof. Dr. H. Liebmann. Auskunft erteilt Prof. Dr. H. Liebmann, Bayerische Biologische Versuchsanstalt, Demoll-Hofer-Institut, Kaulbachstr. 37, D-8 München 22.

Internationale Konferenz über Chemie-Ingenieur-Wesen in Paris. Vom 22. bis 24. April 1971 wird in Paris eine internationale Tagung über Chemie-Ingenieur-Wesen als 100. Veranstaltung der Europäischen Föderation Chemie-Ingenieur-Wesen durchgeführt. Der erste Tag ist dem Thema «Gas-Feststoff-Reaktoren», der zweite Tag der Bedeutung des Chemie-Ingenieur-Wesens bei der Entwicklung chemischer Verfahren, und der dritte Tag dem Thema «Kristallisation, eine Grundoperation der chemischen Verfahrenstechnik» gewidmet. Auskunft erteilt die Société de Chimie Industrielle, 80, route de Saint-Cloud, F-92 Rueil-Malmaison.

Chemie im Dienste des Menschen. Unter dem Patronat der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen wird vom 2. bis 9. September 1972 in Paris ein Kongreß zu diesem Thema abgehalten. Bis zum 15. November 1970 können Beiträge zu folgenden Themen angemeldet werden: Chemie und Hunger in der Welt; die Rolle der Chemie für den Schutz des Lebensraumes; Chemie und Biologie. Auskunft erteilt die Société de Chimie Industrielle, 80, route de Saint-Cloud, F-92 Rueil-Malmaison, France, wo auch Unterlagen für die Anmeldung eines Referates bezogen werden können.

Synthesis in Inorganic and Metallorganic Chemistry ist eine neue Zeitschrift, die ab Januar 1971 im Marcel Dekker Verlag, New York, erscheinen soll. Herausgeber ist K. MOEDRITZER, Monsanto Company, St. Louis (USA), in Zusammenarbeit mit einem internationalen Herausgebergremium. Die Zeitschrift wird Originalarbeiten auf dem Gebiet der synthetischen anorganischen und metallorganischen Chemie veröffentlichen. Die Reproduktion nach dem Photo-Offset-Verfahren gestattet die Publikation vier Wochen nach dem Einreichen der Arbeit. Es werden englische, französische und deutsche Manuskripte angenommen. Der Abonnementspreis beträgt für vier Nummern pro Jahr für Einzelpersonen $ 8.00 und für Institutionen $ 18.50, zuzüglich $ 2.00 Auslandporto.

Die Zukunft der naturwissenschaftlich-technischen Entwicklung. «Es gibt keine ethische und moralische Neutralität der Technik und Naturwissenschaften gegenüber den Erfordernissen der Zukunft». Ausgehend von dieser einführenden Bemerkung untersuchen namhafte Vertreter aus Wissenschaft und Wirtschaft in der soeben erschienenen VDI-Information Nr. 23 die Zukunft der naturwissenschaftlich-technischen Entwicklung. In der 32seitigen neuen Schrift sind die Referate und Diskussionsbeiträge zur letztjährigen Versammlung des Deutschen Verbandes Technisch-Wissenschaftlicher Vereine (DVT) zusammengefaßt. Sie kann als VDI-Information Nr. 23 gegen einen Unkostenbeitrag von DM 3,– bei der Presse- und Informationsstelle des Vereins Deutscher Ingenieure, Postfach 1139, D-4 Düsseldorf 1, bezogen werden.

Woche der Korrosion. Ein Berichtsband über die Budapester «Woche der Korrosion», die vom 7. bis 12. Oktober 1968 als 41. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion stattfand, ist bei der Akademie der Wissenschaften, Budapest, zum Preis von £ 15 plus Versandkosten erschienen. Der Band enthält auf 1084 Seiten die Texte der über 120 Vorträge in der jeweiligen Originalsprache (ungarische Vorträge in Englisch), mit Abbildungen. Auskunft über den Vertrieb in den verschiedenen Ländern erteilt Kultura Export/Import, P.O.B. 149, Budapest 62, Ungarn.

International Council of Scientific Unions Abstracting Board (ICSU AB) kündigt die beiden folgenden Publikationen an: «Survey of the Activities of the ICSU Scientific Unions, Special and Scientific Committees and Commissions of ICSU in the Field of Scientific Informations During the Year 1969», 365 Seiten, Preis $ 12 plus Porto. – «Tentative List of Publications of ICSU Scientific Unions, Special and Scientific Committees and Commissions of ICSU, Year 1969, and Corrections and Additions to the 1968 List», 44 Seiten, Preis $ 5 zuzüglich Versandspesen. Sie sind erhältlich beim ICSU AB Secretariat, 17, rue Mirabeau, Paris 16e, France.

Agrotechnologie und Agrotechnologen-Vereinigung

A. Die agrotechnologische Richtung an der ETH

1. Erläuterung des Begriffs Agrotechnologie

Agrotechnologie beinhaltet sowohl die Anwendung der Prinzipien der Chemie, Physik, Biochemie, Mikrobiologie, Verfahrenstechnik und Betriebswirtschaft zur Verwertung, Veredlung und Haltbarmachung landwirtschaftlicher Produkte als auch die wissenschaftliche Betätigung auf diesen Gebieten.

2. Geschichte des Agrotechnologie-Studiums

Die im Herbst 1946 in den Lehrplan der ETH aufgenommene Studienrichtung «Agrotechnologie» wurde neben der molkereitechnischen Richtung als zweite Spezialrichtung der Abteilung Landwirtschaft angegliedert. Zu Beginn wurde für die neugeschaffene Studienrichtung aus der Vielzahl der an der ETH gehaltenen Vorlesungen eine gezielte Auswahl getroffen, darüber hinaus zunächst aber nur zwei auf das Gärungsgewerbe abgestimmte Vorlesungen – Brauereitechnologie und Betriebsführung im Gärungsgewerbe – neu geschaffen.

Die primär für das Gärungsgewerbe ausgebildeten Agrotechnologen fanden alsbald auch auf anderen Gebieten der Lebensmittelindustrie neue Wirkungsmöglichkeiten.

Basierend auf den Erfahrungen der Absolventen einerseits und den gesteigerten Anforderungen der Praxis andererseits wurde in den Jahren 1958 und 1964 der ursprüngliche Studienplan in Richtung Lebensmittelwissenschaft und -technologie sowie in technischer Mikrobiologie und Verfahrenstechnik erweitert. Dabei blieb die Tradition der ETH gewahrt, nicht Spezialisten mit begrenztem Fachwissen auszubilden, sondern die Prinzipien und Methoden der verschiedensten Fachrichtungen sowie deren Anwendung in Praktika und Übungen zu vermitteln.

Die in den letzten Jahren auf dem Gebiet der Ernährungswissenschaft und -technologie beobachtete stürmische Entwicklung drängte nicht nur nach der sich zur Zeit in Überarbeitung befindenden Studienrevision, sondern vor allem zu einer engeren Zusammenarbeit zwischen Lehre, Forschung und Praxis.

B. Die Agrotechnologen-Vereinigung

1. Ziel und Zweck der Vereinigung

Die im Jahre 1952 von den ersten 13 Absolventen gegründete Vereinigung bezweckt den Zusammenschluß der Agrotechnologen zur Föderung ihres Berufsstandes und ihrer Ausbildung an der ETH sowie die Pflege der persönlichen und beruflichen Kontakte.

2. Tätigkeiten auf verschiedenen Gebieten

2.1 Studienplanrevisionen

Aufgrund der in der Praxis gemachten Erfahrungen setzte sich die Vereinigung erfolgreich für die in den Jahren 1958 und 1964 an der ETH für die agrotechnologische Richtung durchgeführten Studienplanrevisionen ein.

Die in den letzten Jahren beobachtete Beschleunigung der Entwicklung auf dem Gebiet der Lebensmittelwissenschaft und -technologie im weitesten Sinn drängt nach einer erneuten Standortbestimmung.

Zu diesem Zweck wurde die zur Studienreform gebildete Arbeitskommission mit der Aufgabe betraut, basierend auf den Erfahrungen einerseits und den künftigen Anforderungen andererseits, einen Vorschlag zur Neugestaltung des Agrotechnologiestudiums auszuarbeiten. Der inzwischen an der ETH eingereichte Vorschlag wird zusammen mit den Herren Fachprofessoren weiter studiert. Vor allem geht es um die von der Verei-

nigung vertretene Meinung, die agrotechnologische und molkereitechnische Richtung zusammenzulegen sowie die Bindung an die allgemeine Richtung nur noch so stark aufrechtzuerhalten, als sie für die Ausbildung nützlich ist.

2.2 Titelfrage

Schon seit Jahren gibt der Titel «Diplomierter Ingenieur Agronom mit Ausbildung in agrotechnologischer Richtung» – kurz «Agrotechnologe» – zu Diskussionen Anlaß, weil er einerseits nicht zutreffend ist und andererseits leicht zu Verwechslungen mit dem «Agrotechniker» Anlaß gibt. Überdies wird der Titel «Diplomierter Ingenieur Agronom» von der Mehrzahl der Mitglieder abgelehnt.

Der aus zahlreichen Vorschlägen hervorgegangene und von der Mehrheit der Mitglieder befürwortete Titel «Diplomierter Lebensmittelingenieur» ist der umfassendste Begriff für den verschiedenste Tätigkeiten beinhaltenden Begriff; beim Titel «Ingenieur Biologe» trifft dies weniger zu. Im Zusammenhang mit der Studienreform wird nun auch die Titelfrage von der Abt. VII neu geregelt.

2.3 Fachliche Kontakte und Weiterbildungskurse

Nicht nur die Schaffung, Förderung, Erhaltung und Erneuerung von Kontakten zwischen den Mitgliedern hat sich unsere Vereinigung zur Aufgabe gestellt, sondern auch den fachlichen Gedankenaustausch sowie die Weiterbildung der Mitglieder. Vor allem geschieht dies durch die zweimal jährlich durchgeführten Betriebsbesichtigungen, von denen die eine üblicherweise mit der Generalversammlung, die andere mit einer fachlichen Orientierung und Diskussionstagung verbunden wird.

Bis anhin wurde zusammen mit der ETH ein Weiterbildungskurs über «Aroma- und Geschmacksstoffe in Lebensmitteln» organisiert.

Weitere Kurse sind in Vorbereitung.

Das seit Jahren verfaßte Berufsbild des «Agrotechnologen» soll nun nach der Regelung der Titelfrage in Druck gegeben werden.

2.4 Orientierung innerhalb der Vereinigung

Das *Mitteilungsblatt* dient sämtlichen Mitgliedern zur Orientierung über die von der Vereinigung durchgeführten Aktivitäten.

Daneben werden *Stellenausschreibungen* und *Stellengesuche* verschickt sowie Studenten bei der Suche von *Praktikumsstellen* unterstützt.

Jedes Jahr gibt die Vereinigung ein allen Mitgliedern und weiteren Interessenten zugestelltes *Verzeichnis* heraus, welches über Tätigkeit und Wohnort der einzelnen *Mitglieder* Aufschluß gibt.

2.5 Erweiterung der Vereinigung

Seit Jahren haben sich zahlreiche auf dem Gebiet der Lebensmittelwissenschaft und -technologie tätige Hochschulabsolventen um den Beitritt zur Vereinigung interessiert. Aufgrund der damaligen Statuten stand aber nur den Absolventen der agrotechnologischen Richtung der Beitritt zur Vereinigung offen.

An der Generalversammlung vom 12. Juni 1970 wurde nun auf Antrag des Vorstandes eine diesbezügliche Statutenänderung beschlossen.

Künftig können nun alle auf dem Gebiet der Lebensmittelwissenschaft und -technologie Tätigen der Vereinigung beitreten, wobei sich Hochschulabsolventen aufgrund einer schriftlichen Anmeldung beim Präsidenten und Nichthochschulabsolventen aufgrund der Empfehlungen von 3 Mitgliedern, welche über die ausgewiesene Tätigkeit auf dem Gebiet der Lebensmittelwissenschaft und -technologie Aufschluß geben sollen, um die Mitgliedschaft ersuchen.

2.6 Anmeldungsprocedere für Neumitglieder und Jahresbeitrag

Interessenten, die unserer Vereinigung beitreten möchten, bitten wir, sich unter Angabe von Name, Vorname, Ausbildung, Titel, Diplomjahr, heutige Tätigkeit, Stellung, Firma und Privatadresse beim derzeitigen Präsidenten der Agrotechnologen-Vereinigung (H. U. Daepp, Schloßbergstraße 5b, 8820 Wädenswil) schriftlich anzumelden. Der Jahresbeitrag wurde auf Fr. 20.– festgesetzt.

H. U. Daepp, G. Häberli, C. Herrmann

Wirtschaft

Indien. Die indische Regierung hat soeben für 11 importierte Pharma-Produkte sogenannte «pooles prices» angekündigt, die für die Dauer eines Jahres gelten sollen. Von der neuen Regelung sind folgende Produkte betroffen: Streptomycin, Tetracycline, Phenacetin, Phenobarbitone, Sulphadimidine, Analgin, Amidopyrin, Vitamin B_1, Vitamin B_2, Folic Acid, Chloramphenicol.

Argentinien. Durch ein Dekret Nr. 39/70 wurden die Importzölle für verschiedene Waren neu festgesetzt. Für die Chemie handelt es sich besonders um die Positionen 2902, 2919, 2921, 2925 und 2935.

Nigeria. Die Regierung von Nigeria hat eine Preiskontrollbehörde errichtet. Die Durchführung der Preiskontrollen soll durch besonders ernannte Inspektoren erfolgen. Bisher wurden 23 Warengruppen, darunter Pharmazeutika, auf die Preiskontroll-Liste gesetzt.

Malawi. In Malawi wird im allgemeinen noch das britische Maß- und Gewichtssystem angewendet. Durch eine Veröffentlichung wurde vor kurzem mitgeteilt, daß jedoch ab 30. Juni 1970 alle Geschäfte mit Erzeugnissen der pharmazeutischen Industrie unter Anwendung des metrischen Systems abgewickelt werden.

Schweizerische Gesamtausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Monat Juni 1970, kumulativ für Januar bis Juni 1970, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	Juni 1970	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Juni 1970	Juni 1969	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Juni 1969
Maschinen und Apparate	489 510	24,4	2 421 297	381 750	22,8	2 061 839
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	125 591	6,3	644 473	107 425	6,4	598 972
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	80 893	4,0	456 053	68 447	4,1	380 701
Diverse Fahrzeuge	11 272	0,6	80 814	11 199	0,7	58 694
Diverse Metalle	121 877	6,1	684 170	103 307	6,2	581 115
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	56 905	2,8	333 194	55 338	3,3	371 861
Uhren	231 449	11,5	1 212 316	208 803	12,4	1 106 064
Chemische Erzeugnisse	**448 891**	**22,4**	**2 413 375**	**377 721**	**22,5**	**2 114 878**
Textilien (ohne Position 5910.01)	157 783	7,9	937 549	138 841	8,3	864 870
Übrige Warengruppen	280 873	14,0	1 484 650	223 584	13,3	1 228 265
Total	2 005 044	100,0	10 667 891	1 676 415	100,0	9 367 259
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 19,6		+ 13,9	+ 18,9		+ 15,4

Schweizerische Gesamteinfuhr

Warengruppen	Juni 1970	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Juni 1970	Juni 1969	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Juni 1969
Maschinen und Apparate	294 358	11,9	1 549 315	196 589	10,2	1 051 388
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	130 966	5,3	732 140	104 518	5,4	572 590
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	57 492	2,3	315 546	43 949	2,3	244 077
Diverse Fahrzeuge	229 860	9,3	1 334 894	186 717	9,7	1 021 385
Diverse Metalle	351 975	14,2	1 940 763	216 913	11,2	1 191 550
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	66 831	2,7	419 249	72 259	3,7	366 256
Uhren	16 194	0,6	85 285	11 978	0,6	64 560
Chemische Erzeugnisse	**269 930**	**10,9**	**1 519 590**	**228 323**	**11,8**	**1 236 800**
Textilien (ohne Position 5910.01)	175 436	7,1	1 180 458	160 821	8,3	1 020 709
Übrige Warengruppen	883 313	35,7	4 565 711	712 410	36,8	3 840 963
Total	2 476 355	100,0	13 642 951	1 934 477	100,0	10 610 278
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 28,0		+ 28,6	+ 25,3		+ 14,3

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Juni 1970, verglichen mit Juni des Vorjahres, folgende Ausfuhren / Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapitel	Export Juni 1970	Export Total Jan. bis Juni 1970	Export Juni 1969	Export Total Jan. bis Juni 1969	Import Juni 1970	Import Total Jan. bis Juni 1970	Import Juni 1969	Import Total Jan. bis Juni 1969
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	5331	31908	7450	35382	23582	128900	20389	115150
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	161866	862414	125883	719926	89009	532902	64835	397312
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	78112	431817	75236	415441	19339	101401	13338	83922
Chemische Düngemittel	*31 a*	16	120	249	1137	6533	29297	6572	28337
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	91576	475259	79063	429396	21321	113486	15128	86547
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	20395	109368	17136	99816	9499	60609	8200	47018
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	9265	55642	10947	50715	6828	38524	6630	34931
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	946	5728	866	4752	3118	15120	2699	13800
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36 b*	479	4145	334	1937	620	3080	13283	15968
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	*37 c*	82	661	48	329	1029	5371	846	4233
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	49658	266465	33888	207352	19138	96971	12104	73393
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39 d*	24908	137052	21746	119625	49341	286187	44119	233059
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div. *e*	6257	32796	4875	29070	20573	107742	20180	103130
Total		448891	2413375	377721	2114878	269930	1519590	228323	1236800
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+ 18,8	+ 14,1	+ 22,0	+ 20,5	+ 18,2	+ 22,9	+ 32,1	+ 21,0

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* 1502.10, 1503.10, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. – *17* 1702.18. – *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, 2707.32, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Advances in Radiation Chemistry, Vol. 1. Herausgegeben von M. BURTON und J. L. MAGEE, XI + 401 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1969. Gebunden 155 s. – Die Herausgeber dieser neuen Fortschrittsserie beabsichtigen, wie die Herausgeber paralleler Serien, in Form von speziellen Übersichtsartikeln eine Konsolidierung der heute rasch anfallenden neuen Erkenntnisse der Strahlungschemie zu erreichen. Dabei sollen die experimentellen und theoretischen Aspekte in gleichem Maße berücksichtigt werden. Der vorliegende erste Band dieser neuen Serie enthält vier Beiträge, die von den entsprechenden kompetenten Fachleuten verfaßt worden sind. Es gelang den Herausgebern, aktuelle und für die Strahlungschemie heute zentrale Gebiete herauszugreifen: – A. MOZUMDER behandelt in *Charged particle tracks and their structure* die theoretischen Modelle, die die Lokalisierung der absorbierten Strahlungsenergie und die primäre Strahlungswirkung beschreiben. Die in den letzten Jahren auf diesem Gebiet erschienenen Beiträge konnten in anregender und einheitlicher Form bearbeitet und ergänzt dargelegt werden, wobei auch jene ungelösten Probleme, welche heute für die Strahlungschemie von Interesse sind, hervorgehoben werden. – J. K. THOMAS gibt eine neue Zusammenstellung der Kenntnisse über das experimentell bestausgearbeitete strahlungschemische System in *Elementary processes and reactions in the radiolysis of water*. Auch Außenstehende erhalten beim Lesen dieses zügig geschriebenen Beitrages einen vollständigen Überblick über die heutigen Überlegungen und Ergebnisse. Gegenüber früheren Review-Artikeln, die diesem Thema gewidmet sind, darf dieser Beitrag als umfassender betrachtet werden, enthält er z. B. auch einige Diskussionen über Ergebnisse, die im Reaktions-Zeitbereich von Nanosekunden experimentell gefunden wurden. – C. D. WAGNER gelang es, in *Chemical synthesis by ionizing radiation* in einer systematischen Art die Möglichkeiten der Strahlung als Werkzeug in der Hand des präparativ arbeitenden Chemikers darzulegen. Die radikalischen Kettenreaktionen, die aus technischen und ökonomischen Gründen in erster Linie für einen kommerziellen Prozeß in Frage kommen, sind besonders vollständig behandelt. (Polymerisationsreaktionen sind ausgeschlossen.) Beispielsweise dürften die Übersichtstabellen, die viele radikalische Kettenreaktionen umfassen, auch für Nicht-Strahlungschemiker aufschlußreich sein. Da keine Anwendungsbeispiele aus der Praxis explizite diskutiert werden, wird es dem unerfahrenen Leser jedoch schwerfallen, eine Evaluierung der praktischen und ökonomischen Vorteile der strahlungschemischen Prozesse vorzunehmen. Leider fehlt eine Diskussion der Edelgas-sensibilisierten strahlungschemischen Gasphasen-Reaktionen. – J. C. Y. CHEN diskutiert im Kapitel *Theory of transient negative ions of simple molecules* die theoretischen und experimentellen Ergebnisse, die die negativen Ionen einfacher Moleküle und deren Reaktionen beschreiben. *(Transient molecular negative ions; formal theory of atomic collisions; methods of calculation for transient negative ions.)* Es handelt sich um eine gründliche Darstellung eines aktuellen Gebietes. – Es ist zu hoffen, daß die verschiedenen Herausgeber dieser Werke für Strahlungschemie ihre Themen- und Autorenwahl derart koordinieren, daß Überschneidungen möglichst vermieden werden und die Fortschrittsserien dazu beitragen, die auf diesen Gebieten anfallenden Informationen zu konzentrieren und auch Nicht-Strahlungschemikern zugänglich zu machen. *J. Hoigné*

6sprachiges Wörterbuch für die Destillation. Herausgegeben von der Arbeitsgruppe «Destillation» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Erhältlich beim Sekretariat The Institution of Chemical Engineers, 16 Belgrave Square, London S. W. 1, England. 1 £. – Für die wichtigsten Ausdrücke der Destillation sind die entsprechenden Übersetzungen auf Englisch, Französisch, Spanisch, Russisch und Italienisch angegeben. – *Recommended Test Mixtures for Distillation Columns.* 1 £. – Um Destillationskolonnen zu testen, wurden bis anhin die verschiedensten Stoffgemische benutzt. Verwendeten zwei Autoren das gleiche System, so stimmten häufig die zur Auswertung benutzten Stoffdaten nicht überein. Deshalb ist es nicht verwunderlich, daß die Angaben über die Wirksamkeit eines Kolonnentypes je nach Autor stark voneinander abweichen. Die Arbeitsgruppe «Destillation» hat 11 Stoffsysteme ausgewählt, die die wichtigsten Stoffeigenschaften, die bei der Destillation eine Rolle spielen, berücksichtigen. Für diese Systeme wurden die Stoffdaten der Literatur kritisch gesichtet und zusammengestellt. Folgende Stoffpaare wurden ausgesucht: – *Für Normaldruck:* n-Heptan–Methylcyclohexan; *p*-Xylol–*m*-Xylol; Benzol–Toluol; Benzol–*n*-Heptan; Methylcyclohexan–Toluol; Benzol–1.2-Dichloräthan. – *Für das Vakuum:* 2-Methylnaphthalin–1-Methylnaphthalin; Chlorbenzol–Äthylbenzol; *trans*-Decalin–*cis*-Decalin. – *Für Druckdestillation:* Isobutan–*n*-Butan; Methanol–Äthanol. – Für jedes Gemisch ist angegeben: 1. Die Dampfdruckkurven der beiden reinen Komponenten. 2. Gleichgewichtsdaten. 3. Physikalische Daten der Flüssigkeit beim Siedepunkt (Dichte, Zähigkeit, Oberflächenspannung, Verdampfungswärme, spez. Wärme). 4. Angaben über Beständigkeit und Gefährlichkeit. 5. Analyse. 6. Reinigung. 7. Anwendungsbereich. – Die Angaben der physikalischen Stoffdaten sind etwas mager; deshalb haben die Farbwerke Bayer AG für diese Gemische eine ausführliche Sammlung der physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Temperatur zusammengestellt, die bei Dr. H. BRANDT, Farbwerke Bayer AG, Leverkusen, erhältlich ist. *M. Huber*

Advances in Macromolecular Chemistry, Vol. 2. Herausgegeben von W. M. PASIKA. X + 265 Seiten. Academic Press, London/New York 1970. Gebunden 100 s. – Durch die vielen neuen Reihen, die über Fortschritte in den makromolekularen Wissenschaften berichten, ist es offenbar schwierig, genügend Fachleute für das Schreiben wohlfundierter Übersichtsartikel zu finden. Der 2. Band der *Advances in Macromolecular Chemistry* erscheint jedenfalls zwei Jahre nach dem ersten (vgl. die Buchbesprechung in *Chimia 23* [1969] 80) und mit verminderter Seitenzahl (265 gegen 432). Der Band umfaßt 5 Arbeiten. JETT. C. ARTHUR jr. faßt die Kenntnisse über die Pfropfpolymerisation auf Polysaccharide zusammen. In dieser Arbeit besticht vor allem das außerordentlich ausführliche Literaturverzeichnis mit vielen Hinweisen auf recht unzugängliche Quellen. Die kritische Opaleszenz von Makromolekülen wird in einem kurzen Aufsatz von C. CHU beschrieben. Ebenfalls kurz, aber recht instruktiv sind die Ausführungen von A. BLUMSTEIN über die Polymerisation in vororientierten Medien. Es schließt sich eine Arbeit von H. L. FRISCH und D. KLEMPNER über topologische Isomere an, die außer einer Literaturzusammenstellung über die Synthese niedermolekularer Catenane auch die theoretischen Arbeiten über die optische Aktivität und die Streufunktionen von analogen Makromolekülen zusammenfaßt. Der Band wird beschlossen mit einer Übersicht über hochtemperaturbeständige Polymere mit Ringen in der Hauptkette von M. M. KOTON. Hier vermißt man einige kritische Bemerkungen, inwieweit die abgedruckten schönen Formeln auch tatsächlich der Realität entsprechen. Neu bei allen Artikeln ist, daß den Autoren beim Lesen der Druckfahnen Gelegenheit gegeben wird, eine Art Nachlese der neuesten Literatur vorzunehmen. Die Literatur ist daher in vielen Fällen bis zum Jahr 1969 erfaßt. Die Ausstattung ist, wie immer bei Academic Press, vorzüglich. *H.-G. Elias*

Chemische Produkte aus Erdöl. Von A. L. WADDAMS. Übersetzt durch R. REINFRIED und M. BRUNNER. 255 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1970. Gebunden Fr. 28.–. – Neben der traditionellen Anwendung als Treib- und Schmierstoffe, Heizöle und Straßenbaustoffe usw. wird das Erdöl und seine Produkte in den letzten Jahrzehnten in rasch steigendem Ausmaße als Chemiegrundstoff herangezogen. Die organische chemische Industrie basiert heute bereits vorwiegend auf diesem preisgünstigen Rohstoff, der sich zu Tausenden von verschiedenen Chemikalien verarbeiten läßt. Aber auch große Mengen an Ammoniak und Schwefel werden daraus hergestellt. – Hat die sogenannte erdölchemische Industrie ihren Ursprung im Streben, die Nebenprodukte von Crackverfahren nutzbringend anzuwenden, so hat man später zur Bereitstellung der benötigten immer größeren Mengen an «petrochemischen» Bausteinen eigene Verfahren entwickelt. In kürzester Zeit hat sich dieses neue Gebiet derart ausgeweitet, daß ein Überblick immer schwieriger wird. Es ist deshalb das Verdienst von WADDAMS, das Wesentliche in einem handlichen und sehr lesbaren Buch zusammengestellt zu haben. Die sorgfältige Übersetzung verdankt man R. REINFRIED und Prof. Dr. M. BRUNNER, welch letzterer sich vor allem der korrekten Anwendung üblicher Fachausdrücke angenommen hat. – Das Werk behandelt im ersten Kapitel die Herkunft der Erdölchemikalien, d. h. der «primären» Bausteine: Erd- und Raffineriegas, flüssige Kohlenwasserstoffe und festes Paraffin, und dann die daraus sich ableitenden «sekundären», wie Acetylen, die leichten Olefine, Aromaten usw. – Das zweite Kapitel ist den Erdölchemikalien selbst, d. h. den sich aus diesen Bausteinen ableitenden Fertig- und chemischen Zwischenprodukten gewidmet. – Ein letztes, drittes Kapitel beschäftigt sich schließlich noch mit dem Aufbau der erdölchemischen Industrie, in welchem vor allem auch Zahlen über die Entwicklung und die Bedeutung der verschiedenen Produktegruppen zusammengestellt

sind. Ein nicht zu umgehender Nachteil ist leider, daß solche Zahlen rasch veraltern und die letzten, die in diesem Werke berücksichtigt werden konnten, aus dem Jahre 1966 stammen. – Das Buch ist in erster Linie für Lehrer und Studenten höherer Semester gedacht, kann aber auch jedem empfohlen werden, der die unerläßlichen chemischen Vorkenntnisse besitzt und sich einen raschen Überblick über dieses Spezialgebiet verschaffen möchte. *H. Ruf*

Rechnen in der Chemie. Von W. WITTENBERGER. Teil II: *Chemisch-technisches und physikalisch-chemisches Rechnen unter Berücksichtigung der höheren Mathematik.* 3., durchgesehene Auflage. X + 498 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1969. Gebunden DM 54,–. – Das Buch soll eine Anleitung zum praktischen Gebrauch physikalisch-chemischer Formeln sein. In einer mathematischen Einleitung werden einige einfache Funktionen und ihre graphische Darstellung, einige Grundregeln der Differential- und Integralrechnung und wenige Reihenentwicklungen aufgeführt. Es folgen Hinweise zur Darstellung und Diskussion von Meßergebnissen inklusive Fehlerrechnung. Den Hauptteil nehmen die Abschnitte über Lösungen, Gasvolumina, Mehrstoffsysteme, Chemische Thermodynamik, Elektrochemie, Reaktionskinetik, Optische Eigenschaften und Oberflächenspannung ein. Die einfachsten Gesetzmäßigkeiten sind jeweils knapp angeführt und ihre Anwendung durch zahlreiche Aufgaben, deren Lösung am Ende des Buches angegeben ist, illustriert. Weitere hundert Seiten sind chemisch-technischen Rechnungen und Dimensionierungsproblemen gewidmet. Diese Stoffauswahl ist im ganzen recht gut auf im Labor häufig vorkommende Umrechnungen und Aufgaben zugeschnitten. Wenige Abschnitte sind veraltet (Parachor) oder unbrauchbar (Photochemie). Das Werk kann sich als Anleitung für Chemie-Laboranten gut eignen. Von den Studenten werden es diejenigen benützen, die in den angeführten Gebieten einer möglichst elementaren Hilfe bedürfen. *H. Labhart*

Progress in Drug Research, Band 13. Herausgegeben von E. JUCKER. 413 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1969. Gebunden Fr. 118.–. – Über die «Fortschritte der Arzneimittelforschung» wurde an dieser Stelle schon öfters referiert, so daß wir uns mit einer kurzen Inhaltsangabe begnügen können. Im Gegensatz zum Band 12 kommt in diesem 13. Band die Chemie etwas eingehender zum Zuge. – Im ersten Beitrag behandeln M. MARTIN-SMITH und W. E. SNEADER (University of Glasgow) «Biological Activity of the Terpenoids and their Derivatives–Recent Advances». Bei der Durchsicht des Kapitels springt erst dessen recht großer Umfang ins Auge, ein so großer Umfang, daß man sich fragt, ob denn die Terpenoide derart viele Vertreter mit biologischer Aktivität aufweisen. Das ist zwar nicht der Fall, aber in der Arbeit figuriert alles unter Terpenoide, was man sonst gemeinhin als Naturstoffe bezeichnet, so sind alle Alkaloide mit physiologischer Wirksamkeit als Terpenoide klassiert, von Strychnin aufwärts über das Picrotoxin zum Reserpin und Yohimbin. Mit einer gewissen Berechtigung mußte der Haschisch herhalten. Bei den Ganglienblockern Mecamylamin und Trimethidinium hängt die Wirkung bestimmt nur mit dem Aminteil zusammen; der aliphatische Teil ist aus reiner Verlegenheit terpenähnlich. Die Curarestoffe der Toxiferinreihe hingegen sind sicher als Alkaloide, nicht als Terpene anzusprechen. Auf die Besprechung von «Antihypertensive Agents 1962–1968» von O. SCHIER und A. MARXER, CIBA, Basel, haben wir aus naheliegenden Gründen zu verzichten. – «Comparative Drug Metabolism» wird von L. B. MELLETT, Birmingham (Alabama), diskutiert, wobei nach kurzen generellen Angaben über den Abbau- und Ausscheidungsmechanismus einige Anwendungen bei pharmakologischen und toxikologischen Problemen untersucht werden (Amethopterin, Cytoxan, Digoxin, Hexobarbital, Aminopyrin u.a.). «Progress in Malaria Chemotherapy» (E. F. ELSLAGER, Parke Davies, Ann Arbor): Malaria – immer noch eines der größten Probleme der Menschheit – wird durch das Auftreten drogenresistenter Formen erneut aktuell. Die Lektüre des Artikels ist zu empfehlen. In jüngste Untersuchungen hinein reicht das nächste Kapitel: «Hypolipidemic Agents» (W. L. BENCZE und R. HESS, CIBA Summit und Basel). Zu einem Zeitpunkt, in dem die Behandlung gewisser Formen der Arteriosklerose in die Nähe gerückt scheint, ist eine Standortbestimmung äußerst willkommen, vor allem wenn sie in derart gründlicher Form das Vorhandene aufzeigt. – «Relationships between Structure and Activity of Synthetic Quinuclidin-Derivatives» (M. D. MASHKOVSKY und L. N. YAKHONTOV, Moskau). Die neurotropen Wirkungen der hierzulande wenig untersuchten Chinuclidin-Derivate (3-Acetoxychinuclidine) werden insbesondere im Vergleich zu Pilocarpin und Muscarin dargestellt. Quaternäre Chinuclidin-Derivate mit ganglienblockierenden und curarisierenden Wirkungen beschließen die Arbeit. – «Reactivity of Rat and Men to Egg-white» (S. I. ANKIER, Allen & Hanburys, Ware) schließt den 13. Band ab. *A. Marxer*

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Carbon Monoxide in Organic Synthesis. Von J. FALBE. Aus dem Deutschen übersetzt von C. R. ADAMS. IX + 219 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Gebunden DM 58,–.

The Chemistry of Inorganic Systems, Part I and Part 2. Von I. HAIDUC. 1197 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1970. Beide Bände zusammen 500 s.

Membranes and Ion Transport, Vol. 1. Herausgegeben von E. E. BITER. XVI + 483 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, London/New York 1970. Gebunden 160 s.

The Chemistry of the Carbonyl Group, Vol. 2. Herausgegeben von J. ZABICKY. XVI + 428 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, London/New York 1970. Gebunden 160 s.

Fuel Cells. Modern Processes for the Electrochemical Production of Energy. Von W. VIELSTICH. XXII + 501 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1970. Gebunden 180 s.

Handbuch der Lebensmittelchemie. Herausgegeben von J. SCHORMÜLLER. Band 9: *Bedarfsgegenstände, Verpackung, Reinigungs- und Desinfektionsmittel.* Schriftleitung K.-G. BERGER und F. KIERMEIER. XXVI + 988 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Gebunden DM 296.–.

Kunststoffe – kurz und bündig. Von K. BIEDERBICK. 2., neubearbeitete und erweiterte Auflage. 228 Seiten. Vogel-Verlag, Würzburg 1970. Kartoniert DM 22,80.

Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie. Band VI. Herausgegeben von W. FOERST. VII + 297 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1970. Gebunden DM 49,–.

D'Ans-Lax. Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Band III: *Eigenschaften von Atomen und Molekeln.* Herausgegeben von K. SCHÄFER und C. SYNOWIETZ. 3., völlig neubearbeitete Auflage. VIII + 670 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Gebunden DM 48,–.

Advances in Organic Chemistry: Methods and Results. Vol. 7: *The Chemistry of Cyclic Enaminonitriles and o-Aminonitriles.* Von E. C. TAYLOR und A. MCKILLOP. XII + 415 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London/Sydney/Toronto 1970. Gebunden 280 s.

Carbonium Ions. Vol. II: *Methods of Formation and Major Types.* Herausgegeben von G. A. OLAH und P. R. SCHLEYER. X + Seiten 463–963. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 190 s.

Guide to Fluorescence Literature. Vol. 2. Von R. A. PASSWATER. 369 Seiten. Verlag Ifi/Plenum, New York/Washington/London 1970. Gebunden $ 22.50.

A Handbook of Alkaloids and Alkaloid-Containing Plants. Von R. F. RAFFAUF. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 470 s.

Nitrenes. Herausgegeben von W. LWOWSKI. A Volume in Reactive Intermediates in Organic Chemistry. XI + 457 Seiten. Verlag Interscience Wiley, New York/London 1970. Gebunden 220 s.

Advances in Cryogenic Engineering. Vol. 15. Herausgegeben von K. D. TIMMERHAUS. XI + 484 Seiten. Verlag Plenum Press, New York/London 1970. Gebunden $ 27.50.

Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Von KAZUO NAKAMOTO. 2. Auflage. XV + 338 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 140 s.

Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum. 9. Auflage. Herausgegeben von einem Autorenkollektiv. XXIV + 790 Seiten. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970. Gebunden MDN 36,–.

The Chemistry of Fats and Other Lipids. Vol. 9: *Polyunsaturated Acids.* Part 5. Herausgegeben von R. T. HOLMAN. Progress Series. Seiten 587–682. Verlag Pergamon Press, Oxford/New York/Toronto 1970. Broschiert $ 6.00.

Atomic Absorption Spectroscopy. Applications in Agriculture, Biology, and Medicine. Von G. D. CHRISTIAN und F. J. FELDMANN. XIX + 490 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 155 s.

Advances in Chemical Physics. Herausgegeben von I. PRIGOGINE und S. A. RICE. Verlag Interscience-Wiley, New York/London 1970. Vol. 17: XII + 284 Seiten. Gebunden 180 s. – Vol. 18: XII + 321 Seiten. Gebunden 190 s.

Handbuch der gefährlichen Güter. Bearbeitet und gestaltet im Auftrag der Wasserschutzpolizeidirektion Baden-Württemberg von G. HOMMEL und Mitarbeitern. 1. Lieferung: 490 Seiten. Loseblattform in Plastikordner mit Steckmechanik DM 54,–.

The Systematic Identification of Flavonoides. Von T. J. MABRY, K. R. MARKHAM und M. B. THOMAS. XII + 354 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1970. Gebunden DM 98,–.

Modern Reactions in Organic Synthesis. Herausgegeben von C. J. TIMMONS. VI + 311 Seiten. Verlag Van Nostrand Reinhold Company, London/New York/Toronto 1970. Gebunden £. 5, 10 s.

Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation. Vol. 8: *Topics in Organic Mass Spectrometry.* Herausgegeben von A. L. BURLINGAME. XI + 471 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 211 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Neonylgrün 4G* ist eine neue gelbstichige Grünmarke in der Reihe der Säurefarbstoffe für das Färben von Polyamidfaserstoffen. Der Farbstoff wird als Selbstfarbe oder aber in Kombination mit den Neonyl-Gelbmarken zur Erzielung reiner gelbstichiger Grünnuancen eingesetzt. Neonylgrün 4G zeigt ein gutes Aufbauvermögen und vermag eine materialbedingte Streifigkeit gut zu decken. Der Farbstoff reserviert Cellulosefasern und besitzt gute Licht- und Naßechtheiten. (MK-Nachtrag 4540-6).

® *Neonylblau G* ist ein neuer, einheitlicher Farbstoff von neutraler Blaunuance für das Färben von Polyamidfasern in allen Aufmachungsformen. Das Produkt kann als Selbstfarbstoff oder für Kombinationen mit anderen Neonyl-Marken ohne Blockierungserscheinungen eingesetzt werden. Neonylblau G zeigt einen guten Aufbau und vermag, beim Färben mit Egalisiermittel PAW, eine materialbedingte Streifigkeit gut zu decken. Gegenüber ähnlichen Farbstoffen ist das günstige Kunstlichtverhalten hervorzuheben. Die Licht- und Naßechtheiten sind gut, wobei die letzteren durch eine Nachbehandlung mit ® Cibatex PA noch verbessert werden können (MK-Nachtrag 4540-4).

® *Alizarinechtbrillantgrün 2G* ist ein neuer, einheitlicher, grüner Säurefarbstoff für das Färben und Bedrucken von Wolle. Die lebhafte Nuance, ein gelbstichiges, relativ reines Grün, füllt eine Lücke in den Sortimenten der Sauren Wollfarbstoffe. Alizarinechtbrillantgrün 2G weist einen hohen Echtheitsstandard auf und genügt den IWS-Anforderungen auch auf filzfest ausgerüsteter Wolle. Hervorzuheben ist dabei die vorzügliche Schweißechtheit. Der Einsatz des Farbstoffs kann in allen Verarbeitungsstadien erfolgen (MK-Nachtrag 3320-1).

Alizarinechtblau 4R ist ein neuer, etwas rotstichiger, reinblauer Säurefarbstoff für das Färben und Bedrucken von Wolle in Garn und Stück. Als Selbstfarbstoff die brillanteste Marke der Alizarinechtblau-Reihe, kann das neue Produkt auch als Kombinationselement oder zur Erzielung von Babyblaunuancen eingesetzt werden. Alizarinechtblau 4R zeigt gute bis sehr gute Allgemeinechtheiten und erfüllt die IWS-Anforderungen, welche an die nicht filzfrei ausgerüsteten Wollartikel gestellt werden.

® *Neonylbrillantblau 3R* ist ein einheitliches, reines, rotstichiges Blau in der Reihe der Säurefarbstoffe für das Färben von Polyamidfasern. Das neue Produkt läßt sich als Selbstfarbstoff oder auch in Kombinationen mit anderen Neonyl-Marken ohne Blockierung verwenden. – Neonylbrillantblau 3R zeigt ein gutes Aufbauvermögen und vermag mit Hilfe von ® Univamid PA eine materialbedingte Streifigkeit gut zu decken. Lichtechtheit und Naßechtheiten sind gut, letztere nach einer Nachbehandlung mit ® Cibatex PA. Die sehr gute Cellulosefaser-Reserve erlaubt den Einsatz in Polyamid-Cellulose-Mischartikeln (MK-Nachtrag 4540-5).

® *Nylosangelbbraun E-GL bzw. C-GL*

Mit diesem neuen, einheitlichen Säurefarbstoff erweitert SANDOZ AG, Basel, ihr Nylosan-E- bzw. -C-Sortiment zum Färben von Polyamidfasern. Nylosangelbbraun E-GL/C-GL ist ein ausgesprochener «Teppichfarbstoff», verfügt er doch über eine ausgezeichnete Löslichkeit und Lösungsbeständigkeit bei Raumtemperatur und ein vorzügliches Migrations- und Egalisiervermögen. Das neue Produkt deckt materialbedingte Streifigkeiten hervorragend, gleich, ob mit oder ohne ® Lyogen P gefärbt wird. Sein Neutralziehvermögen entspricht dem der Nylosan-E-Farbstoffe, Zieh- und Aufbauvermögen sind gleichmäßig, Polyester, Baumwolle sowie Viscose werden sehr gut reserviert. Außerdem ergibt Nylosangelbbraun E-GL/C-GL in hellen und mittleren Farbtönen gute Differenzierungen auf Differential-Dyeing-Polyamidfasern.

® = Registrierte Marke.

Die Allgemeinechtheiten entsprechen durchwegs dem Nylosan-E-Standard; besonders erwähnenswert ist die – selbst in hellen Tönen – hervorragende Lichtechtheit. In Kombination tritt kein «catalytic fading» auf.

Nylosangelbbraun E-GL/C-GL wird in erster Linie als Gelbelement in der Dreierkombination mit Nylosanrot E-BL und -blau E-GL empfohlen, da diese Trichromie Ton-in-Ton aufbaut und ausgezeichnet migriert.

Es dient zum Färben von Teppichstück und -garn im Ausziehverfahren – vor allem nach dem kürzlich von SANDOZ AG entwickelten ® Sandogen-C-Verfahren auf Uni- und Differentialqualiäten – und für das kontinuierliche Färben mit Dampffixierung von Teppichstück, Kabel und Kammzug aus Polyamidfasern. Außerdem eignet es sich für Gewebe, Gewirke und Garne aus texturierten und nichttexturierten Polyamidfasern und für einwandfreie Ton-in-Ton-Färbungen auf HELANCA*/Wolle-Elastic-Artikel. Space-Dyeing-Verfahren auf Polyamidgarnen in mittleren Tönen für Grundierung und Überdruck sowie Färben von Autopolstern in hellen bis mittleren Farbtiefen sind weitere erwähnenswerte Einsatzgebiete.

Für die Verwendung auf Wolle wird der neue Farbstoff unter der Bezeichnung Xylenlichtgelbbraun GL im Sortiment geführt (Nachtrag 4448 zu Musterkarte 1466).

* Der Firma Heberlein & Co., Wattwil (Schweiz), geschützte Marke.

The new Sub-Microliter Injector for Gas Chromatography

The Hamilton Company has introduced the new Sub-Microliter Liquid Injector, available in 0.1, 0.2 and 0.5 microliter volumes. It is of all metal construction and operates with a precision of better than 1%.

Adaptor kits are available for its use with the Hamilton Flash Vaporization and On Column Inlets, which conversion will not interfere with standard syringe injection.

Sub-Microliter sample storage vials, made of glass with a polyethylene sealing piston are also available. They are an ideal companion for handling high viscosity samples.

Loading the vials with sample can be accomplished with any standard syringe. Transferring the sample from the vial to the Sub-Microliter Sampler is accomplished quickly and accurately by the action of a piston within the vial, which fills the sampler needle to its full capacity, in whatever volume that might be, (0.1, 0.2 or 0.5 microliters).

The price of the Sub-Microliter Sampler, exclusive of accessories, is $ 52.00, for each of the three sizes. It is available from Hamilton dealers everywhere. For information contact Micromesure, N.V., P.O. Box 205, The Hague, Netherlands.

CHIMIA Vol. 24 Fasc. 10-1970 Pag. 357–384

The Addition of Halocarbenes to Bridged Bicyclic Olefins*

By C. W. JEFFORD
Institut de Chimie Organique, Ecole de Chimie, Université de Genève, 1211 Genève 4

Summary

It is well known that halocarbenes add stereospecifically to olefins to yield halocyclopropanes which undergo, in appropriate cases, rearrangement to allylic halides. When a bridged bicyclic olefin, such as norbornene is used, these reactions take on new dimensions from the mechanistic and synthetic point of view. The rigid geometry and symmetry of the olefin enable significant information to be obtained on both the nature of the addition and the subsequent rearrangement processes. The behavior of monohalo- and dihalocarbenes (e.g. CHX and CX_2 where X = Cl, Br and F; and CXY where X = F and Y = Cl, Br) has been investigated with respect to substituted norbornenes, bicyclo[2.2.2]octene-2 and bicyclo[3.2.1]octene-2.

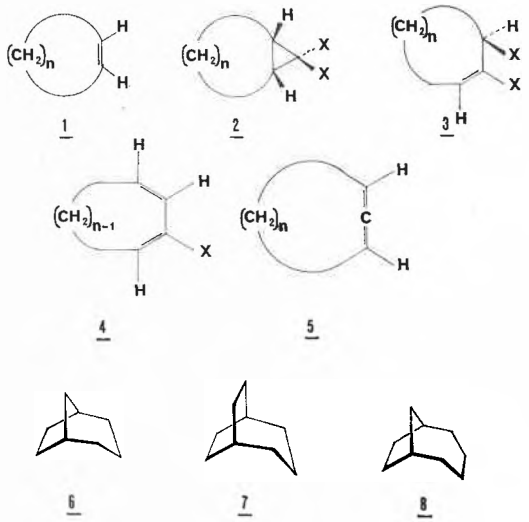
The role of attractive and repulsive forces on the orientation of the carbene addition to the double bond is discussed. The rearrangement process, which is uniquely controlled by the geometric constraint imposed on the cyclopropane adduct and by the configuration of its substituents, is most completely described by the DEWAR-ZIMMERMAN rules.

The addition of halocarbenes to such freely available bridged bicyclic olefins permits convenient synthesis of their less accessible higher homologues.

Introduction

The addition of dihalocarbenes to olefins is by now a familiar method for the direct incorporation into a molecule of a single carbon atom which can be subsequently modified. The first step is the formation of a dihalocyclopropane adduct, which can react in several ways[1]. Under appropriate circumstances, the adduct from a monocyclic olefin (**1**) can be induced to rearrange either without (**2** → **3**) or with elimination of one molecule of hydrogen halide (**2** → **4**) or by reductive dehalogenation (**2** → **5**)[2,3]. Thus, allylic derivatives and dienes are, in principle, available for further synthetic exploitation.

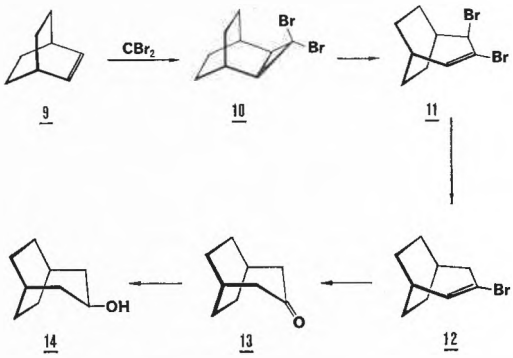
Some time ago we became interested in the chemistry of conformationally constrained common rings, such as bicyclo[3.2.1]octane (**6**) bicyclo[3.2.2] nonane (**7**) and bicyclo[4.2.1]nonane (**8**)[4]. A simple method for their synthesis was needed from easily accessible precursors.



It appeared, at least on paper, that the carbon skeletons of **6**, **7** and **8** could be constructed by the addition of dihalocarbene to norbornene, bicyclo[2.2.2]octene-2 and bicyclo[3.2.1]octene-2 respectively, since all three olefins were freely available. Indeed, not only was the immediate objective of synthesis attained but important insights were obtained into the stereochemical requirements of the addition step and the attendant rearrangement and eliminative processes.

Dihalocarbenes and Bridged Bicyclic Olefins

The addition of dibromocarbene to bicyclo[2.2.2]octene-2 (**9**) typifies the general synthetic procedure for making constrained common rings. The cyclopropane adduct (**10**), which is first formed, is unstable under the experimental conditions and rearranges spontaneously to 3,4-dibromobicyclo[3.2.2]nonene-2 (**11**).



* Presented at the Halocarbene Symposium, American Chemical Society Meeting, Chicago (Illinois) September 14–18, 1970.

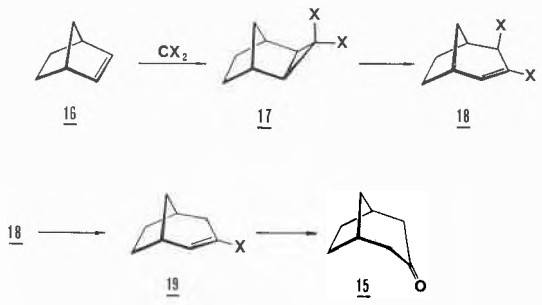
[1] a) W. E. PARHAM and E. E. SCHWEIZER, *Organic Reactions* (A. C. COPE, Editor) Vol. XIII, Chap. 2, J. Wiley and Sons Inc, New York, London 1963; b) W. KIRMSE, *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge*, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstraße) 1969; c) R. BARLET and Y. VO-QUANG, *Bull. Soc. Chim. France 1969*, 3729.

[2] a) S. R. SANDLER, *J. Org. Chem. 32* (1967) 3876; b) R. FIELDS, R. N. HASZELDINE and D. Peter, J. *Chem. Soc. (C) 1969*, 165.

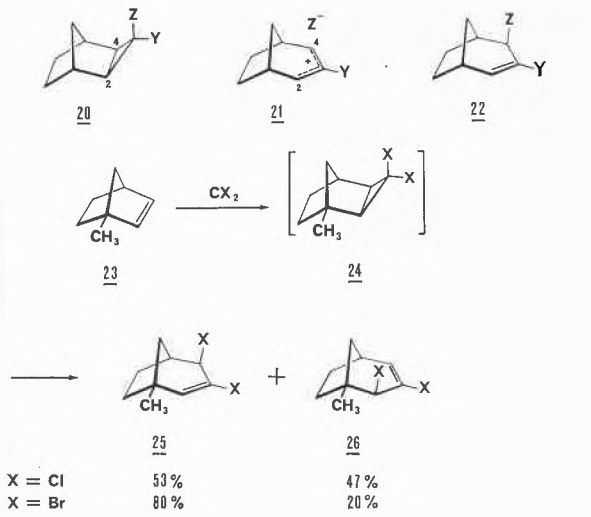
[3] a) M. S. BAIRD, D. G. LINDSAY and C. B. REESE, *J. Chem. Soc. (C) 1969*, 1173; b) T. ANDO, H. HOSAKA, H. YAMANAKA and W. FUNASAKA, *Bull. Chem. Soc. Japan 42* (1969) 2013.

[4] a) C. W. JEFFORD and B. WAEGELL, *Tetrahedron Letters No 28* (1963) 1981; b) B. WAEGELL and C. W. JEFFORD, *Bull. Soc. Chim. France 1964*, 844; c) C. W. JEFFORD, J. GUNSHER and B. WAEGELL, *Tetrahedron Letters No 38* (1965) 3405; d) C. W. JEFFORD, D. T. HILL and J. GUNSHER, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 6881; e) C. W. JEFFORD, S. MAHAJAN and K. C. RAMEY, *Chem. Comm. 1966*, 616; f) C. W. JEFFORD, S. MAHAJAN, R. T. MEDARY, W. WOJNAROWSKI, B. WAEGELL and K. C. RAMEY, *Chem. Comm. 1967*, 310.

The allylic halogen is removed smoothly from **11** by means of lithium aluminum hydride and the resulting vinyl bromide (**12**) on hydrolysis yields the ketone (**13**) which may be reduced to the alcohol (**14**). The poor yield (4% when bromoform is used as precursor) for the initial addition step is more than compensated by the fact that a single product is obtained, unadulterated with isomers[5]. This advantage is nicely illustrated in the synthesis of bicyclo[3.2.1]octanone-3 (**15**) by the same route. Other methods are available for preparing **15**, for example, by oxidation of the alcohols obtained by the action of nitrous acid on 2-aminomethylnorbornane or oxidative hydroboration of bicyclo[3.2.1]octene-2, however mixtures of **15** with its isomers are formed[6,7]. Norbornene (**16**), true to form, undergoes addition of dichloro or dibromocarbene exclusively on the *exo* side. Significantly, the adduct (**17**) rearranges to *exo*-3,4-dihalobicyclo[3.2.1]octene-2 (**18**).

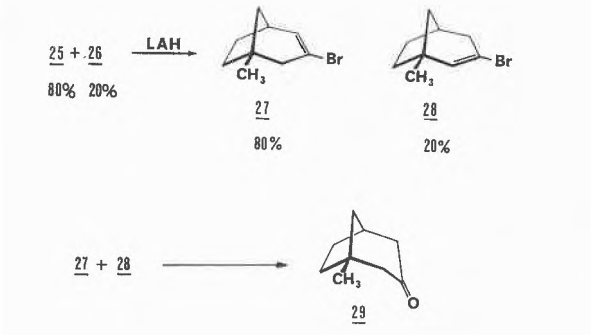


Reduction of **18** to 3-halobicyclo[3.2.1]octene-2 (**19**) followed by hydrolysis affords the ketone **15** in an overall yield of 59% when dichlorocarbene is generated by the interaction of sodium methoxide and ethyl trichloroacetate[8]. The remarkable features of the addition and rearrangement are that they both occur with *exo* stereospecificity[5,9]. The stereochemistry of the latter step could be accommodated by the formation of the ion pair (**21**) which arises by rupture of the C2–C4 and the C–Z or C–Y bonds of the cyclopropane precursor (**20**). Subsequent annihilation of charge could take place by attack of the anion Z^- at C2 or C4 to the same extent. In agreement with this idea, the addition of dichloro- and dibromocarbenes to 1-methylnorbornene-2 (**23**) gives both isomers (**25** and **26**) by rearrangement of the symmetrical precursive cyclopropane adduct (**24**) which, however, is not isolated.



The product compositions which are obtained from the reaction are also the same as the thermodynamic ratios; the different ratios for the chloro- and bromo-compounds could be ascribed to the steric interaction encountered by the bridgehead methyl group with the allylic halogen atom. Attempts to separate the isomers continually failed presumably because of their allylic isomerization[5].

The reduction of the mixture of allylic isomers **25** and **26** with lithium aluminum hydride occurs with 100% allylic rearrangement, and as a further study using lithium aluminum deuteride shows, the S_N2' process occurs such that the deuteride and bromide ions enter and leave on the *exo* face of **25** and **26**[10].

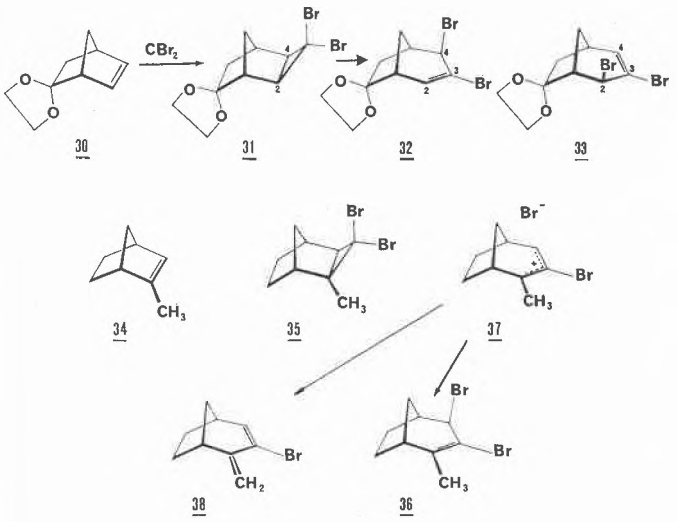


Hydrolysis of the mixture of vinyl bromides (**27** and **28**) gives a single product, viz., 1-methylbicyclo[3.2.1]octanone-3 (**29**). When the substituent on norbornene is some distance removed from the double bond, as in the ethyleneketal of norborn-2-en-5-one (**30**), then addition of dibromo- (and dichloro-) carbene results in the immediate formation of a 50 to 50 mixture of the *exo* isomers (**32** and **33**). Despite the apparent possibility of neighboring group participation, which would favor ionization, isomerization is relatively sluggish; so much so that the two isomers can be separated by fractional crystalli-

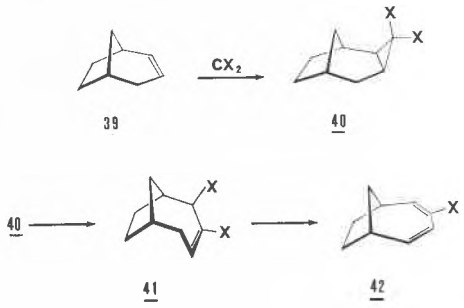
[5] C.W. Jefford, S. Mahajan, J. Waslyn and B. Waegell, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 2183.
[6] K. Alder and R. Reubke, *Chem. Ber. 91* (1958) 1525.
[7] R.R. Sauers and R.J. Tucker, *J. Org. Chem. 28* (1963) 876.
[8] C.W. Jefford, J. Gunsher, D.T. Hill, P. Brun, J. LeGras and B. Waegell, submitted to Organic Syntheses.
[9] a) C.W. Jefford, *Proc. Chem. Soc. 1963*, 64; b) L. Ghosez and P. Laroche, *Proc. Chem. Soc. 1963*, 90; c) R.C. De Selms and C.M. Combs, *J. Org. Chem. 28* (1963) 2206; d) E. Bergmann, *J. Org. Chem. 28* (1963) 2210.
[10] C.W. Jefford, S.N. Mahajan and J. Gunsher, *Tetrahedron 24* (1968) 292.

zation and identified the one from the other by n.m.r. analysis. Under ionizing conditions the thermodynamic equilibrium favors **32** over **33** by about 1 kilocalorie/mole. The difference in stability may spring from the fact that substituents on C-2 in **32** have a smaller space requirement than in **33** *vis-à-vis* the neighboring ketal grouping[11].

There is no doubt that the bicyclo[3.2.1]octenyl cation (**21**) is easily formed, apart from the question of whether it arises during or after rearrangement of the cyclopropane adduct. The stability of the ion probably owes much to its rigidity which enables charge to be spread over all three atoms of the allyl portion in a way reminiscent of the cyclopropenyl cation[12]. Accordingly, the intermediacy of such a bicyclo[3.2.1]octenyl ion can provide a diversion to elimination or isomerization in appropriate cases. Thus, reaction of dibromocarbene with 2-methylnorbornene (**34**) gives the cyclopropane adduct (**35**) which can by-pass the rearranged product **36** by shedding a proton from the intermediate ion (**37**) to afford the conjugated diene (**38**)[5].

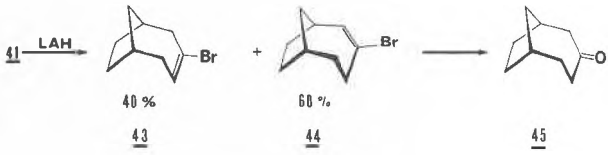


Bicyclo[3.2.1]octene-2 (**39**), which is isomeric with **9** and **34**, after carbene addition, should lose a proton in much the same way. However, its behavior is strikingly different. First of all, the adduct (**40**) is formed in greater yield (17 and 39% for the chloro- and bromo-derivatives respectively). Recent results indicate that the addition process is not stereospecific and the both *exo* and *endo* adducts are formed[13]. However the *exo* adduct (**40**) is preponderant. And secondly, it possesses remarkable thermal stability. Thus, propensity to rearrangement is not just a function of the cyclopropane ring, but rather of the host cycle. However, by heating at 150°, either neat or in mesitylene, rearrangement can be brought about with formation of one product in high yield (80%), viz. *exo*-2,3-dibromobicyclo[4.2.1]nonene-3 (**41**). Thermodynamic control undoubtedly determines the course of such pyrolytic ring opening as only one of the two possible rearrangement products is observed.



Further heating of **41** in chlorobenzene expels hydrogen bromide with production of the diene **42**.

By using the same procedures as before, the *exo*-2,3-dibromobicyclo[4.2.1]nonene-3 (**41**) is converted into bicyclo[4.2.1]nonanone-3 (**45**)[14, 4f].



However, reduction of (**41**) with lithium aluminum hydride occurs only with 60% allylic rearrangement. Clearly in the cycloheptenyl ring the stereoelectronic significance pertaining to the *quasi*-axial and *quasi*-equatorial bonds of the lower homologue has largely disappeared and simple S_N2 displacement by hydride becomes competitive with the S_N2' process[14].

In all the cases of dihalocarbene addition to substituted norbornenes the addition is assumed to be *exo*. This assumption is based on the norbornene experiment and also on the stereochemistry of the rearranged products[15]. In contrast, norbornadiene (**46**) apparently undergoes both *exo* (**47**) and *endo* (**48**) addition. However, only the products of their presumed stereospecific rearrangement are found (**49** and **50**).

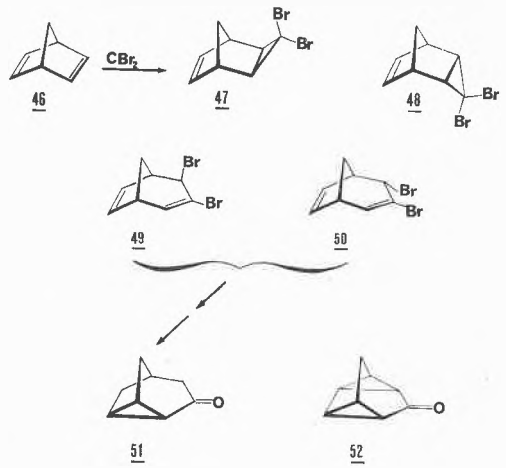
[11] Unpublished findings, C.W. Jefford, B. Waegell, J. Goré, K.C. Ramey and D.T. Hill.

[12] *Cf.* E.F. Kiefer and J.D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 784.

[13] Unpublished findings, C.W. Jefford and F. Delay (*cf.* P. Crabbé, *Industrie Belg. 34* (1969) 15.

[14] Unpublished findings, C.W. Jefford and W. Wojnarowski.

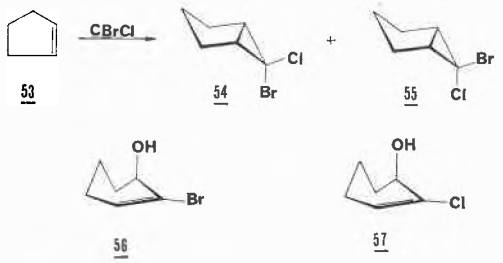
[15] The structures of all the compounds mentioned in this paper were rigorously established by detailed n.m.r. analyses making use of double resonance experiments (*cf.* refs. 4e and 15a–d); a) C.W. Jefford, B. Waegell and K.C. Ramey, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 2191; b) C.W. Jefford, J. Gunsher and K.C. Ramey, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 4384; c) C.W. Jefford and K.C. Ramey, *Tetrahedron 24* (1968) 2927; d) B. Waegell and C.W. Jefford, p.105 in *Molecular Relaxation Processes*, Chemical Society Special Publication No 20, Academic Press, London and New York 1966.



The reduction of **49** and **50**, followed by hydrolysis, affords the tricyclic ketone **51**[16]. In a similar way, starting from **46**, the tetracyclic ketone **52** is prepared[17]. This same route has been used for the synthesis of the mechanisticaly interesting benzobicyclo[3.2.1]octene-2 skeleton[18,19].

Monohalocarbenes and Bridged Bicyclic Olefins

An early experiment suggested that only one of the geminal cyclopropyl halogens underwent migration on rearrangement. The interaction of bromochlorocarbene and cyclopentene (**53**) gave two isomeric adducts (**54** and **55**); it was noticed that each isomer on separate treatment with aqueous silver ion gave the allylic alcohols (**56** and **57**) with the important distinction that one of them lost chlorine and the other bromine. However, which adduct gave which alcohol was not ascertained[20a]. A similar result was reported with indene[20b].



[16] W.R.Moore, W.R.Moser and J.E.LaPrade, *J.Org. Chem. 28* (1963) 2200.

[17] N.A.LeBel and R.N.Liesemer, *J.Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 4301.

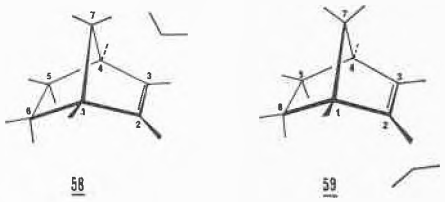
[18] a) Although details of the stereochemistry were not reported, dichlorocarbene undergoes addition to 2,3-benznorbornadiene with formation of axial-2,3-dichlorobenzo[6,7]bicyclo[3.2.1]octa-3,6-diene (see refs 19a) and 19b); b) For the addition of dichlorocarbene to dibenzobicyclo[2.2.2]octatriene see S.J.Cristol, R.M.Segueira and G.O.Mayo, *J.Amer. Chem. Soc. 90* (1968) 5564.

[19] a) H.Tanida, K.Tori and K.Kitahonoki, *J.Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 3212; b) J.W.Rosenthal and S.Winstein, *Tetrahedron Letters 1970*, 2683; c) J.M.Brown and E.N.Cain, *J.Amer. Chem. Soc. 92* (1970) 3821.

[20] a) P.S.Skell and P.Sandler, *J.Amer. Chem. Soc. 80* (1958) 2124; b) W.E.Parham and R.R.Twelves, *J.Org. Chem. 22* (1951) 730.

It can be appreciated that a nice way to examine some of these questions is to employ a substituted carbene where only one of the substituents can act as a leaving group. For norbornene-like olefins there will be four possible addition modes, *exo-syn*, *exo-anti*, *endo-syn* and *endo-anti*, and consequently, a correlation should obtain between stereochemistry of rearrangement with orientation of leaving group. Accordingly, the addition of monohalocarbene to bicyclo[2.2.2]octene-2 (**9**), norbornene (**16**) and its 1-methyl (**23**) and 2-methyl (**34**) derivatives was undertaken. Chlorocarbene, or rather dichloromethyllithium[21b], was prepared from the interaction of methyllithium and methylene chloride and allowed to react *in situ* with the olefin[21]. In all cases addition took place in the *syn* and *anti* senses and for the norbornenes only on the *exo* side[22,23].

Exclusive *exo*-cyclopropanation has been ascribed to the subtle distinction which torsional interactions can make between the transition states for *exo* and *endo* addition (**58** and **59**)[24].



It has been proposed that in **58**, as bonding increases, eclipsing between the Cl–H and C2–H bonds and between the C3–H and C4–H bonds is relieved, whereas it is worsened in **59**. However, this argument is not entirely persuasive because it should apply with equal rigor to norbornadiene which enjoys the same geometry about carbons 1,2,3 and 4. Experiment shows that norbornadiene undergoes some *endo* addition[25], which suggests that the absence of the *endo* C5, C6 protons or the appearance of the second double bond are responsible in some way for the difference in behavior.

Although a stereoelectronic factor should not be discounted to account for the behavior of norbornene, steric approach control could be important. If the incipient bond between C2–C3 and the carbenic carbon is long, then the presence or absence of *endo* hydrogen atoms on C5–C6 will constitute the determinative difference between the *exo* and *endo* transition states (**58** and **59**).

[21] a) *Cf.* G.L.Closs and L.E.Closs, *J.Amer. Chem. Soc. 82* (1963) 5723; b) G.Köbrich, *Angew. Chem.* (intern. edition) *9* (1970) 169.

[22] C.W.Jefford and R.T.Medary, *Tetrahedron 23* (1967) 4123.

[23] C.W.Jefford and W.Wojnarowski, *Tetrahedron Letters No 2* (1968) 193, 199.

[24] P.v.R.Schleyer, *J.Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 699, 701.

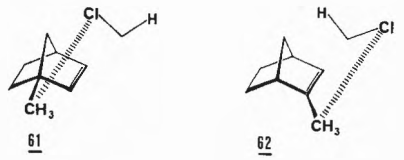
[25] a) R.R.Sauers and P.E.Sonnet, *Tetrahedron 20* (1964) 1029; b) H.E.Simmons, E.P.Blanchard and R.D.Smith, *J.Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 1347; (Methylene transfer to norbornadiene gives *exo* and *endo*-monoadducts in a 6 to 1 ratio).

The *syn-anti* ratios are surprising as they are the reverse[26] of those usually found for acyclic or monocyclic olefins, cf. cycloheptene (**60**) which is typical (Table). Hyperconjugation and the resulting electrostatic attraction have been invoked to explain the *syn*-stereoselectivity of monochlorocarbene towards acyclic olefins[27].

Table 1

Olefins		*Syn-anti* Ratios
Bicyclo[2.2.2]octene-2	**9**	1 : 5
Norbornene	**16**	1 : 6
1-Methylnorbornene	**23**	1 : 1.5
2-Methylnorbornene	**34**	1 : 9.8
Cycloheptene	**60**	3 : 1

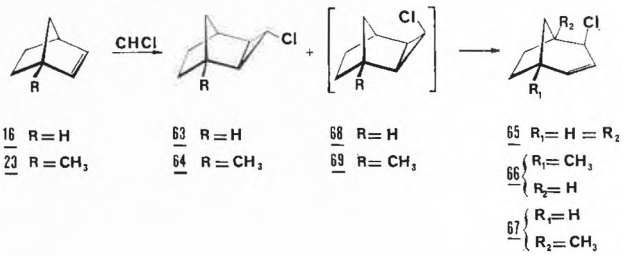
Clearly, the geometric restrictions in bridged bicyclic olefins suppress these effects and the observed *anti*-selectivity must reflect the operation of dispersion forces, which on occasion can be attractive as well as repulsive[28]. Evidently, bicyclo[2.2.2]octene-2, unlike cycloheptene, possesses a steric factor, undoubtedly the ethane bridge, which tips the delicate balance between attraction and repulsion in favor of *anti* addition.



61 62

Norbornene gives little *syn* adduct, somewhat less than does bicyclo[2.2.2]octene-2. However, substitution by methyl on norbornene brings about a dramatic change in the *syn-anti* ratio. The ratio changes sharply with the position of substitution, thereby providing an unequivocal demonstration of the existence of attractive forces between the methyl group and the chlorine atom of the incoming chlorocarbenoid in the transition state (cf. the data for **23** and **34** in the Table with the transition states **61** and **62**).

The products obtained from norbornene[22] and 1-methylnorbornene[26] are the *exo-anti*-3-chlorotricyclo[3.2.1.$0^{2,4}$]octanes (**63** and **64**) and the *exo*-4-chlorobicyclo[3.2.1]octenes (**65**, **66** and **67**). The *exo*-4-halobicyclo[3.2.1]octene-2 compounds are difficult to obtain pure on account of their ease of decomposition. The *exo-syn* adducts are not observed (**68** and **69**), but only the products of their presumed rearrangement. This is



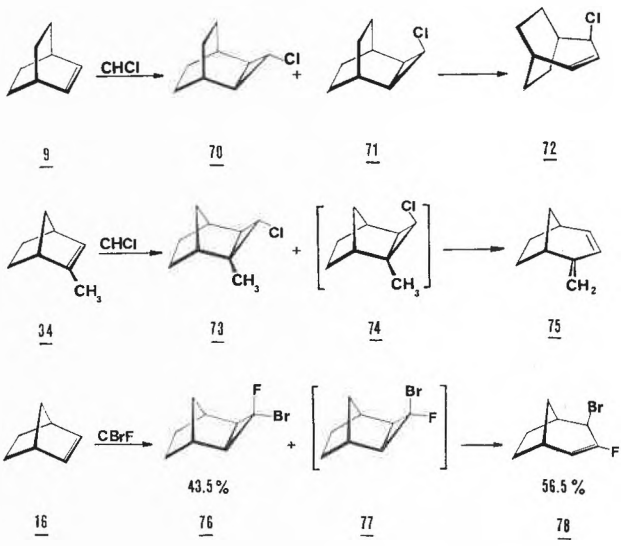
16 R=H, 23 R=CH3 — 63 R=H, 64 R=CH3 — 68 R=H, 69 R=CH3 — 65 R1=H=R2; 66 R1=CH3, R2=H; 67 R1=H, R2=CH3

a fair presumption considering the absence of *endo* adducts and the fact that addition of chlorocarbene to bicyclo[2.2.2]octene gives both *anti* (**70**) and *syn* (**71**) tricyclic structures, of which only the latter undergoes transformation, on warming, to 4-chlorobicyclo[3.2.2]nonene-2 (**72**)[26].

Addition to 2-methylnorbornene gives the non-rearranged adduct (**73**) of *exo-anti* stereochemistry and the product resulting from rearrangement *and* elimination namely, 2-methylenebicyclo[3.2.1]octene-3 (**75**)[26].

In all these additions the provenance of the methyllithium is important. When methyl bromide is used for its preparation, one mole of lithium bromide becomes complexed with the methyllithium. When this reagent is then allowed to react with methylene chloride in the presence of the olefins, then the bromocyclopropane analogues are obtained in smaller yield along with the chloro products. However, no methylated products are obtained. These results are compatible with the intermediate formation of dichloromethyllithium which undergoes exchange with bromide ion to eventually yield both chloro- and bromocarbene. Apparently, exchange with the methyl of methyllithium does not occur[29].

It should be emphasized that all these adducts of *exo-anti* structure (**63**, **64**, **70** and **73**) are remarkably stable, both thermally and chemically. All of them emerge



9 70 71 72

34 73 74 75

16 76 77 78

[26] C.W. Jefford and W. Wojnarowski, *Tetrahedron 25* (1969) 2089.

[27] a) G.L. Closs, R.A. Moss and J.J. Coyle, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 4985; b) G.L. Closs and R.A. Moss, *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 4042; c) U. Schöllkopf and J. Paust, *Ber. 98* (1965) 2227.

[28] a) For example, the *gauche* staggered conformation of *n*-propyl chloride is more stable than the *trans* staggered by about 0.5 kcal/mole (Y. Morino and K. Kutchitsu, *J. Chem. Phys. 28* (1958) 175; N. Sheppard, *Adv. Spectra 1* (1959) 295; T.N. Sarachman, *J. Chem. Phys. 39* (1963) 469.

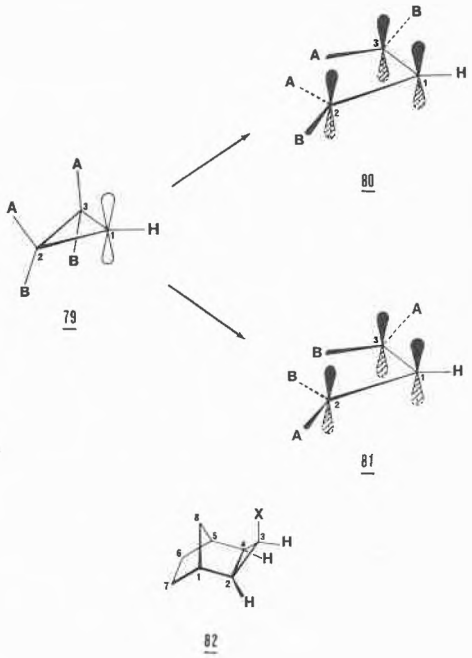
[29] R.M. Magid and J.G. Welch, *Tetrahedron Letters No 27* (1967) 2619.

unscathed after exposure to heat (e.g. 180° for 24 hours) or on treatment with silver ion in aqueous-acetone.

The same pattern of addition and rearrangement is experienced when fluorobromocarbene is used. The action of potassium *t*-butoxide on dibromofluoromethane in the presence of norbornene gives *exo*-3,3-*anti*-bromo-*syn*-fluorotricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octane (**76**) and *exo*-4-bromo-3-fluorobicyclo[3.2.1]octene-2 (**78**) in a ratio of 1 : 1.3. Thus a *syn*-disposed carbon-bromine bond in the presumed adduct **77** has broken, whereas, as expected, a *syn*-carbon-fluorine bond (as in **76**) held firm. The product ratio nicely illustrates that sheer bulk as such does not count in the transition states for *syn* and *anti* addition, but rather that dispersion forces and hence polarizability do[30]. Analogous findings have been reported for the addition of fluorochlorocarbene to norbornene and for the stereochemistry of rearrangement of *exo-syn* and *exo-anti*-3-chloro-8-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octane[31].

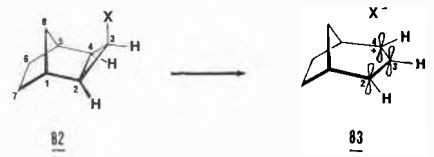
Rearrangement Process

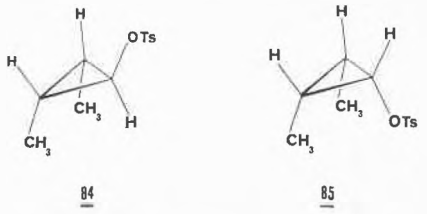
It is immediately obvious from the thermal behavior of the cyclopropane adducts that it is the orientation of the cyclopropyl leaving group which determines uniquely whether the ring will open or not. It is now known that the stereochemistry of such cyclopropyl-allylic transformations is governed by the principle of the conservation of orbital symmetry. For the hypothetical case of the conversion of a cyclopropyl to an allylic cation, the symmetry of the highest occupied molecular orbital of the derived allylic ion dictates that rupture



of the carbon-carbon bond opposite the cationic center (on C-1 in **79**) occurs with a disrotatory prising apart of the constituent atomic orbitals[32]. Two such modes are possible (**79** → **80**) and **79** → **81**).

However, for the tri cyclic cyclopropane adducts under discussion only *one* disrotatory mode is mechanically feasible as the other is forbidden by the constraint imposed by the cyclopentane ring. In short, rupture of the C2–C4 bond can only occur by C3 moving in the *endo* direction with a concomitant disrotatory splaying apart of the hydrogen atoms on C2 and C4. Thus the C4–C5 and C2–C1 bonds of **82** correspond to the bonds labelled A in **79**.





Moreover, considerable driving force for this process is provided by the strain released on collapse of the regular boat geometry constituted by atoms C1–C5 and C8 in **82**. As the present findings reveal, such rearrangement only occurs when the leaving group at C-3 is *syn*-disposed. A conclusion which may be drawn is that only the *syn*-disposed bond is ionizable and that as soon as a positive charge is created at C-3 it is immediately dispersed to C-2 and C-4 by the device of disrotatory rupture of the C2–C4 bond. Therefore, on the principle of least motion[33], an allylic cation and its anionic companion will be created in close contact (**83**). From there, migration of the anion to C-2 or C-4 on the *exo* side is but a short step. Several examples substantiate the stereoelectronic requirement of this presumed ionic rearrangement. Indeed, in the actual event of trying to generate a cyclopropyl cation by solvolysis, kinetic evidence has demonstrated that ionization proceeds at the same pace as ring opening with restriction to one disrotatory mode[34,35]: (e.g. **84** solvolyses many times faster than **85**).

[30] C.W. Jefford and D.T. Hill, *Tetahedron Letters 1969*, 1957.

[31] a) L. Ghosez, G. Slinckx, M. Glineur, P. Hoet and P. Laroche, *Tetrahedron Letters No 29* (1967) 2773; b) L. Ghosez, P. Laroche and G. Slinckx, *Tetrahedron Letters No 29* (1967) 2767.

[32] R.B. Woodward and R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry*, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstraße) 1970.

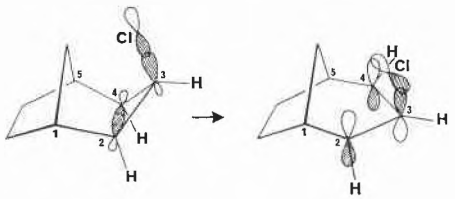
[33] O.S. Tee, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 7144.

[34] For examples of the solvolysis of cyclopropyl derivatives see P.v.R. Schleyer, G.W. van Dine, U. Schöllkopf and J. Paust, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 2869 and refs. cited therein; also U. Schöllkopf, K. Fellenberger, M. Patsch, P.v.R. Schleyer, T. Su and G.W. van Dine, *Tetrahedron Letters No 37* (1967) 3639. For a review see U. Schöllkopf, *Angew. Chem. 80* (1968) 603.

[35] a) W.E. Parham and K.S. Yong, *J. Org. Chem. 35* (1970) 683; b) M.S. Baird and C.B. Reese, *Tetrahedron Letters 1969*, 2117.

However, another, more subtle description is conceivable. If the migrating halogen atom makes use of *both* lobes of its atomic orbital, then the cyclopropylallyl transposition can be effected in a fully concerted manner by a suprafacial [1,3] sigmatropic shift[32,36]. As four electrons are involved in the rearrangement process, the transition state requires that the basis set of atomic orbitals possess MÖBIUS topology[37]. Such a basis set is appropriately constructed by the disrotatory breakage of the C2–C4 bond and by migration of the leaving group so that both lobes of its *p*-orbital span the developing atomic orbitals on C-3 and C-4 (or on C-3 and C-2) (**86** → **87**). The resulting array of atomic orbitals has only one non-trivial sign inversion between C-2 and C-3. This description is at once simple and satisfactory in that covalent bonding is continuously maintained in the rearrangement process.

Unfortunately, the present results do not permit an unambigous distinction between these alternatives; a similar difficulty arises for the isomerization of allylic halides where migration of anion occurs across the *exo* face (e.g. **25** → **26** and **33** → **32**). Both an ionic dissociation-recombination process as well as a suprafacial [1,3] sigmatropic shift can be envisaged.



86 87

[36] R. B. WOODWARD and R. HOFFMANN, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 2511.

[37] M. J. S. DEWAR, *Tetrahedron 1966*, Suppl. 8, Part 1, 75; H. E. ZIMMERMANN, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 1564, 1566; H. E. ZIMMERMAN, D. S. CRUMRINE, D. DÖPP and P. S. HUYFFER; *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 434.

Conclusion

Two novel features emerge from the present investigations. Firstly, from the view-point of preparative utility, the reaction of dihalocarbenes to bridged bicyclic olefins furnishes a simple means of adding an extra carbon without profoundly disturbing the original skeleton, thereby providing a neat entry to the less accessible higher homologues.

The second, and a somewhat unexpected, result is that, despite the number and diversity of studies which have been devoted to norbornene over the years, an entirely new facet of its chemistry has been uncovered. Thus dispersion forces exercise control over the addition of monohalocarbenes and once the cyclopropane is formed, geometric strictures on bond movement and the subtle demands made by orbital symmetry combine to produce an all or none effect in which the adduct either undergoes facile stereospecific rearrangement or holds fast. Nevertheless, there remains in these apparently restricted processes a degree of latitude, the limits of which need to be tested and defined by means of appropriately designed experiments.

Acknowledgements

I am grateful to the National Science Foundation and the Petroleum Research Fund (administered by the American Chemical Society) for the provision of funds which were indispensable for the realization of much of this work. Last, but not least, I wish to acknowledge the skill and contributions of my coworkers whose names are cited in the references.

Die Ausbildung zum Chemiker HTL am Technikum beider Basel

Von P. HAUENSTEIN, Direktor der HTL, und Dr. F. SIEGFRIED, Dozent für Chemie

1. Einführung

Die Höhere Technische Lehranstalt Muttenz/Basel ist ein Technikum der beiden Kantone Basel-Stadt und Basel-Landschaft. Die vermessungstechnische Abteilung besteht seit 1963, die Eröffnung der weiteren Abteilungen ist wie folgt vorgesehen:

– Maschinenbau, Elektrotechnik und Tiefbau	Herbst 1970
– Chemie	Herbst 1971
– Hochbau	Herbst 1972

Der Neubau in Muttenz, der 700 Studenten Aufnahme bietet, kann termingemäß erst im Herbst 1971 bezogen werden. Die ersten Maschinenbau-, Elektro- und Tiefbauklassen werden deshalb in ihrem ersten Studienjahr in der neu erstellten Gewerbeschule Muttenz unterrichtet. Die Chemieabteilung ist hingegen von allem Anfang an auf Laboratorien angewiesen und kann daher erst nach Fertigstellung des Neubaus eröffnet werden.

Bekanntlich war das Technikum ursprünglich ohne Chemie-Abteilung geplant. Dies mag heute erstaunen, da die chemische Industrie in der Umgebung der neuen HTL besonders stark vertreten ist. Wir werden bei der Darstellung des Ausbildungszieles hierauf zu sprechen kommen.

Dieser Artikel berichtet nicht über Erfahrungen, sondern legt Zukunftsziele dar. Nicht zuletzt dient er der

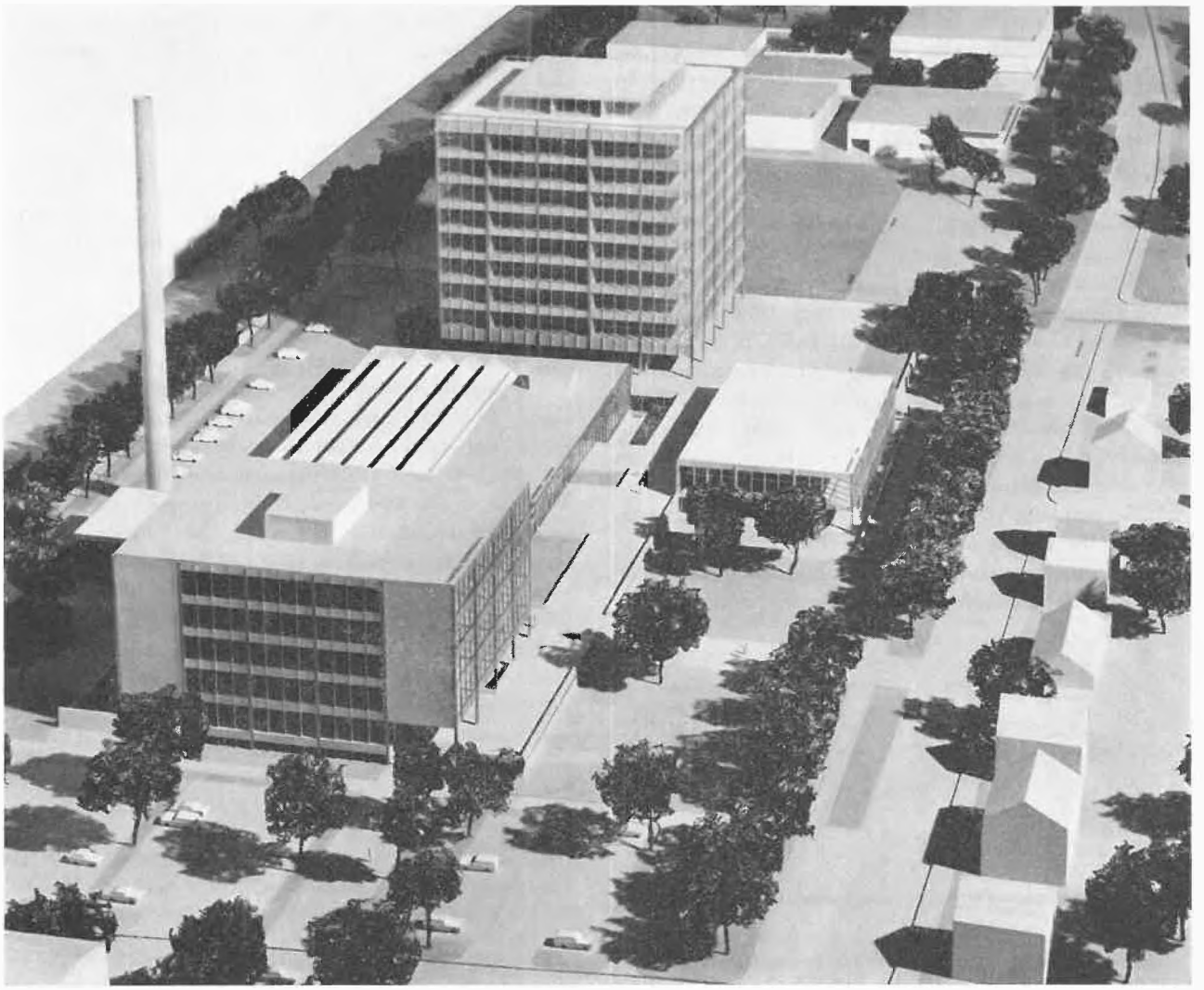


Abb. 1. Modell der HTL

Information der Öffentlichkeit in einem Zeitpunkt, wo allfällige Einwände noch entgegengenommen und notwendige Änderungen fristgerecht durchgeführt werden können.

2. Die Eintrittsbedingungen

Zur Aufnahmeprüfung für das erste Semester wird zugelassen, wer das Fähigkeitszeugnis als Laborant, Chemikant oder Drogist besitzt. In Ausnahmefällen können auf ein entsprechendes Gesuch hin auch Kandidaten ohne Fähigkeitszeugnis zur Aufnahmeprüfung zugelassen werden, wenn sie sich über die notwendige schulische Vorbildung und eine ausreichende praktische Tätigkeit in einem chemischen Betrieb ausweisen.

Für die Aufnahmeprüfung ist der Ausbildungsstand der abgeschlossenen Berufslehre maßgebend. Geprüft wird in den Fächern Rechnen, Algebra, Geometrie, Deutsch und Berufskunde. Die Gewerbeschulen von Basel, Liestal und Muttenz sowie einige private Institute führen spezielle Kurse, welche auf die HTL-Aufnahmeprüfung vorbereiten.

Zusätzliche Industriepraxis nach bestandenem Lehrabschluß wird empfohlen, ist aber nicht Bedingung; die idealen Voraussetzungen für ein erfolgreiches HTL-Studium wären praktische Erfahrungen in einem chemischen Labor, in einem chemischen Betrieb sowie in einer mechanischen Werkstatt. Kandidaten mit Maturitätszeugnis müssen vor dem Eintritt eine mindestens anderthalbjährige Berufspraxis absolviert haben; sie haben die Aufnahmeprüfung nur im Fach Berufskunde abzulegen*.

3. Das Ausbildungsziel

Gemäß eidgenössischem Berufsbildungsgesetz vermittelt die Höhere Technische Lehranstalt durch Unterricht

* Die erste Aufnahmeprüfung der Chemieabteilung wird im Januar 1971 stattfinden. Das Sekretariat der HTL Muttenz (Tel. 061 42 16 00) erteilt gerne nähere Auskünfte.

auf wissenschaftlicher Grundlage sowie durch Konstruktions- und Laborübungen jene Kenntnisse und Fähigkeiten, die zur fachgemäßen Ausübung höherer technischer Berufe, für welche keine Hochschulbildung vorausgesetzt wird, notwendig sind. Zu diesem Unterricht gehört neben der grundlegenden mathematisch-naturwissenschaftlichen und der technischen Ausbildung auch eine Schulung in den Sprachen und in weiteren geisteswissenschaftlichen Fächern, die der Allgemeinbildung und der Entwicklung der Persönlichkeit dienen.

Wir haben eingangs erwähnt, daß die neue HTL bis zum Jahre 1962 ohne Chemieabteilung geplant war. Gemäß alter Tradition war der Hochschulchemiker der einzige geschulte Fachmann, der die Geschicke der chemischen Industrie in ihrem vollen Umfang zu lenken hatte. In der Forschung hatte sich das Team, bestehend aus Akademiker und Laborant, bestens bewährt; die Bildung einer Zwischenstufe schien überflüssig. Man betrachtete deshalb die Schaffung einer zweiten Ausbildungsstätte für Chemiker als Konkurrenzierung der Hochschule und als Verzettelung der Kräfte und Finanzen.

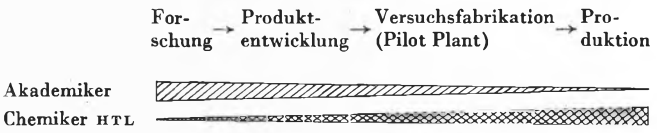
Heute wird kaum mehr bestritten, daß die Ausbildung von HTL-Chemikern in unserer Region dringend notwendig ist. Unseres Erachtens haben drei Umstände zu dieser Meinungsänderung beigetragen: Erstens hat sich die Struktur der chemischen Industrie gewandelt. Neben die chargenweise arbeitende Laboranlage trat der kontinuierliche großtechnische Betrieb. Forschung allein genügt heute für den Geschäftserfolg nicht mehr; die Entwicklung zweckmäßiger Verfahren und die rationelle Produktion rufen nach Fachleuten, die neben naturwissenschaftlichen Kenntnissen eine vertiefte *technische* Bildung besitzen. Zweitens hat man erkannt, daß der HTL-Chemiker in der Regel nicht Grundlagenforschung betreiben soll. Gelegentliche Mißerfolge waren weitgehend auf falschen Einsatz der Technikumsabsolventen zurückzuführen. Drittens hat die neue HTL in engem Kontakt mit allen interessierten Kreisen ihr Ausbildungsziel so festgelegt, daß eine Konkurrenzierung des akademischen Chemikers vermieden wird. Unsere Schulung ist nicht nur im Niveau, sondern vor allem in ihrer Struktur von der Universitätsausbildung verschieden, was die nachfolgenden Darlegungen zeigen sollen.

Ein neues Produkt der chemischen Industrie durchläuft, schematisch ausgedrückt, die Phasen:

- Forschung
- Produktentwicklung
- Versuchsfabrikation (= Pilot Plant)
- Produktion

Der am Gymnasium und an der Universität Basel ausgebildete Akademiker wird aufgrund seiner umfassenden Schulung vor allem in der Forschung tätig sein.

Das Technikum beider Basel bereitet hingegen den zukünftigen Chemiker HTL grundsätzlich auf die letzten beiden Phasen – Versuchsfabrikation und Produktion – vor. Für solche Tätigkeiten bringt er schon von seiner Berufslehre günstige Voraussetzungen mit. Die Phase der Produktentwicklung steht beiden Absolventen offen. Das nachfolgende Schema verdeutlicht diese Darlegungen:



Die HTL Muttenz legt den Schwerpunkt der Ausbildung auf Betriebschemie. Der Absolvent eignet sich daher in erster Linie als Betriebschemiker und Betriebsleiter. Aufgrund seiner Ausbildung kann er auch mit Erfolg bei der Planung und im Betrieb von Pilot-Anlagen eingesetzt werden.

Daneben erhält der HTL-Student eine gründliche Ausbildung in der Anwendung der modernsten Analysengeräte und -technik, die ja heute mehr und mehr auf physikalisch-chemischen Grundprinzipien beruhen. Damit wird er später befähigt, die geeigneten Analysenmethoden in seinem Betrieb einzusetzen; andererseits wird er sich als Spezialist in einem analytischen Labor bewähren. Selbstverständlich wird der Chemiker HTL mit seinen erworbenen Kenntnissen auch als Applikationschemiker oder Chemiker-Kaufmann erfolgreich sein.

Die mehr auf die Praxis gerichtete Ausbildung vermittelt jedoch in der Regel nicht genügend theoretische Kenntnisse, um den Anforderungen der Grundlagenforschung voll zu genügen. Es fehlt die breite Allgemeinbildung des Gymnasiums sowie die biologische Schulung, auf welche die HTL im Sinne einer Beschränkung auf das Wesentliche verzichten muß. Will der HTL-Chemiker in der Forschung tätig sein, so benötigt er eine gründliche Einarbeitung und eine Vertiefung des Wissens durch zusätzliche Schulung bzw. Selbststudium.

4. Die Struktur der Ausbildung

Wir haben gezeigt, daß die Einsatzmöglichkeiten des Akademikers und des HTL-Chemikers verschieden sind. Selbstverständlich ist unsere Einteilung nicht als starres Schema aufzufassen. Die Grenzen zwischen den beiden Gruppen sind fließend, und die Schulungswege weisen eine gewisse Durchlässigkeit auf. Die Ausbildung muß indessen grundsätzlich auf die genannten Ziele ausgerichtet sein.

Während beim Akademiker (Hochschulstudent) die Theorie im Vordergrund steht, bildet die *Praxisnähe* das Fundament in der Ausbildungsstruktur der HTL. Die Hochschule muß den Lehrstoff zum großen Teil aus den mathematisch-naturwissenschaftlichen Grundgesetzen heraus entwickeln, da der Maturand keine praktischen Erfahrungen mitbringt. Im Gegensatz dazu stützt sich die HTL von allem Anfang an auf zwei Grundpfeiler: die in der Lehre erworbenen praktischen Erfahrungen einer-

seits und die – allerdings geringeren – naturwissenschaftlichen Schulkenntnisse anderseits. Dementsprechend sind die Unterrichtsziele der beiden Lehranstalten verschieden. Der Bildungsweg der Hochschule entwickelt vor allem die Fähigkeit zum logischen, abstrakten Denken, während die HTL die intuitiven, praktisch-schöpferischen Bildungskomponenten stärker betont.

Die Bezugnahme auf die in der Lehre erworbenen Erfahrungen wirkt sich günstig auf die *Lernmotivation* aus. Die moderne Lernpsychologie legt ja auf die Motivation ein ganz besonderes Gewicht. Der Schüler soll nicht lernen *müssen*, weil er sonst bei der Prüfung durchfällt, sondern er soll zu freudiger Mitarbeit angeregt werden. Der geschickte HTL-Dozent wird z. B. die Theorie über Vakuumpumpen nicht mit abstrakten Formeln beginnen, sondern er wird einen Studenten vorerst über seine persönlichen Erfahrungen mit einer Vakuumpumpe referieren lassen. Das schafft eine direkte Beziehung zur Materie und fördert die Lernbereitschaft.

Erfahrungsgemäß wenden sich viele Chemiker HTL nach dem Studium einer betrieblichen Tätigkeit zu. Der HTL-Bildungsweg besitzt auch in den betriebstechnischen Fächern seine spezifische Struktur, nämlich die direkte Bezugnahme auf bekannte Gegebenheiten des Betriebes. Unterricht auf dem Gebiet der *Betriebsführung* ist dann besonders fruchtbar, wenn die Studenten den Betrieb (Labor, Fabrik, Werkstatt), von dem im Unterricht gesprochen wird, bereits kennen. Dies ist bei den HTL-Studenten, die eine Berufslehre absolviert haben, der Fall, während der Bildungsweg Gymnasium/Hochschule nur wenig Einblick in den praktischen Betrieb ermöglicht.

Aus Zeitmangel können oft nur die Grundlagen der Fachgebiete systematisch und ausführlich behandelt werden. Dazu gehören die gemeinsamen Prinzipien, die möglichst vielen Anwendungen zugrunde liegen. Einzelheiten und praktische Anwendung des Gelernten müssen sodann an Beispielen oder im Rahmen von Übungen erläutert und beigebracht werden. Diese Unterrichtsart – Übersicht über ein großes Gebiet und Vertiefung an einigen Stellen – ist als exemplarische Methode oder als *Pilzprinzip* bekannt. Für die Schulung zum Können ist es unwesentlich, an welchen Stellen die Pilze gesetzt werden; jedes Beispiel übt den Geist in gleicher Weise. Die Hochschule kann und muß sogar gelegentlich praxisfremde Beispiele durchnehmen, um den zukünftigen Akademiker vor schablonenhafter Arbeit zu bewahren. Was heute noch graue Theorie ist, kann morgen praktisch angewendet werden, wobei der Akademiker das «Morgen» mitbestimmen wird. Die HTL hingegen muß die Pilze vorwiegend in praxisnahe Erde setzen, weil einerseits weniger Zeit zur Verfügung steht und anderseits die Studenten abstrakten Gedankengängen weniger zugänglich sind. Unsere Pilzbeispiele sollen gleichzeitig lehrreich, gut lehrbar und praxisnah sein.

Angesichts der stürmischen Entwicklung der Chemie bildet die Bewältigung eines stets wachsenden Unterrichtsstoffes bei gleichbleibender Studiendauer für alle Lehranstalten ein ernstes Problem. Wir haben uns gefragt, ob eine vermehrte *Spezialisierung* einen Ausweg aus dem Dilemma darstellen könnte. Nun ist aber zu bedenken, daß die Spezialkenntnisse eines heutigen Diplomanden in zehn Jahren bereits überholt sein können. Die Industrie muß anderseits anpassungsfähig bleiben und ihr Kader auch auf neuen Arbeitsgebieten einsetzen können. Es hat sich auch gezeigt, daß sich die jungen Leute nicht gern in einem frühen Zeitpunkt auf ein enges Fachgebiet festlegen wollen. Die HTL dient deshalb sowohl dem Studenten wie der Wirtschaft besser, wenn sie alle Basisgebiete in ihren Grundlagen behandelt und dafür auf die Vermittlung der rasch überholten Detailkenntnisse verzichtet. Dieses Vorgehen hat wohl eine längere Einarbeitungszeit in die Praxis zur Folge, die aber gerne in Kauf genommen wird. In Muttenz durchlaufen deshalb alle Chemiker HTL dasselbe Ausbildungsprogramm; einzig im «Seminar über ausgewählte Kapitel der chemischen Technologie» und im technisch-chemischen Labor kann nach Wahl das eine oder andere Teilgebiet vertieft behandelt werden.

Eine gewisse Spezialisierung besteht indessen darin, daß *jeder* in Muttenz diplomierte Chemiker die Schwerpunkte «Technik – Verfahren – Betrieb» auf seinen beruflichen Lebensweg mitnimmt.

In diesem Zusammenhang ist zu bedenken, daß nicht alles tatsächlich Spezialisierung ist, was gemeinhin mit diesem Wort bezeichnet wird. So hat sich z. B. die Verfahrenstechnik im Grenzbereich zwischen Physik, Chemie und Maschinenbau in den letzten Jahren zu einem neuen Wissensgebiet entwickelt. Technische Probleme dieses Faches, die früher als Einzelfälle gelehrt wurden, wie z. B. die Erdölgewinnung, werden jetzt in größere wissenschaftliche Zusammenhänge gestellt. So betrachtet, ist Verfahrenstechnik ein Gegenstück zur Spezialisierung.

Die Teamarbeit wird in der modernen Wirtschaft zunehmend wichtiger; umfassende Aufgaben müssen immer häufiger von einer Gruppe verschieden ausgebildeter Fachleute gelöst werden. Diese Tatsache wollen wir auch in der Ausbildung berücksichtigen. Die Laborübungen unserer technischen Bildungsanstalten sind schon bisher weitgehend in Gruppen durchgeführt worden. Drei Studenten messen z. B. gemeinsam das Verhalten einer Extraktionskolonne aus und verfassen zusammen ein Protokoll, das vom Professor korrigiert wird. Die HTL Muttenz wird nun als erste Lehranstalt Übungsteams einsetzen, die aus Schülern verschiedener Fachrichtungen zusammengesetzt wird. Ein angehender Chemiker, ein Maschinen- und ein Elektrotechniker werden z. B. gemeinsam eine Laboraufgabe der Verfahrenstechnik lösen, wobei der Chemiker den Prozeß, der Maschinentechniker die apparativen Fragen und der Elektrotechniker Steuerung, Regelung und Automation behandelt. Mit diesen Teamübungen möchten wir sowohl das technische Verständnis für benachbarte Fach-

gebiete wie auch die menschliche Bereitschft zur Zusammenarbeit fördern.

Diese hochgesteckten Ziele können natürlich nur mit Lehrkräften erreicht werden, welche neben ihren fachlichen Qualitäten den Willen zur interdisziplinären Zusammenarbeit mitbringen. Wichtig ist dabei ein intensiver *Kontakt mit der Industrie*, den wir in mehrfacher Weise fördern: Zunächst besteht der Lehrkörper, soweit er die eigentliche Fachausbildung vermittelt, aus akademisch gebildeten Naturwissenschaftern und Ingenieuren, welche sich in mehrjährigem Wirken in der Praxis mit den Erfordernissen der Industrie vertraut gemacht haben. Sodann ist die Schule für eine dauernde Verbindung mit der technischen Entwicklung besorgt, indem sie ihre Dozenten mit den entsprechenden Industriebetrieben in Kontakt kommen läßt. Einige Lehrer sind überdies nur nebenamtlich an der Schule tätig und stehen hauptberuflich in der Praxis. Ferner werden für die Studenten Betriebsbesichtigungen organisiert, die im Zusammenhang mit dem Lehrstoff stehen. Schließlich sucht die Schule den Kontakt mit der Industrie durch gelegentliche Einschaltstunden, die wir «Referate aus der Praxis» nennen.

Eine umfassende Darstellung unserer Ausbildungsstruktur würde den Rahmen dieses Artikels sprengen. Wir haben uns auf wenige Struktur*elemente* beschränkt. Im übrigen sind wir der Ansicht, daß sich der rasche Wandel der Technik auch in der Ausbildung auswirken wird: Unsere Lehrpläne haben keinen Ewigkeitswert, sie sollen periodisch revidiert werden.

In Deutschland bestehen starke Bestrebungen, die dortigen Ingenieurschulen (die unseren HTL entsprechen), zu Fachhochschulen auszubauen. Wir glauben nicht, daß die schweizerischen HTL diesen Absichten folgen sollten. Die dargestellten Strukturelemente zeigen, daß unsere Höheren Technischen Lehranstalten Schulen eigener Prägung sind. Sie bieten unbestreitbare Vorteile und können auf die Nachahmung anderer Ausbildungsweisen verzichten.

5. *Die Ausbildungsstätte*

An der Gründenstraße in Muttenz ist die neue Ausbildungsstätte, bestehend aus Hauptbau, Labor- und Restaurant/Aulatrakt, im Aufbau begriffen. Der Standort ist verkehrstechnisch günstig gelegen: Er ist in acht Minuten vom Bahnhof und in drei Minuten von der Haltestelle «Technikum» der Trambahn Basel–Pratteln erreichbar. Zudem ist er nur 1,5 km vom entstehenden Anschlußbauwerk Hagnau der Autobahn N 2 entfernt, für motorisierte Schüler, Dozenten und Besucher ein wesentlicher Vorteil.

Den Studierenden stehen im 8. Obergeschoß modern eingerichtete Laborräume für anorganische, organische, physikalische und technische Chemie zur Verfügung. Dazu gehören mehrere Wägeräume, ein Chromatographieraum, ein Instrumentenraum, ein Stinkraum mit moderner Abluftreinigung, ein Autoklavenraum und mehrere Materiallager. Jeder hauptamtliche Dozent besitzt sein Büro mit dazugehörendem Dozentenlabor.

Im 7. Obergeschoß befindet sich der große Hörsaal mit 100 Plätzen, der gemeinsame Experimentalvorlesungen für zwei bis drei Klassen ermöglicht. Dem Unterricht im Klassenverband dienen der kleine Hörsaal (40 Plätze)

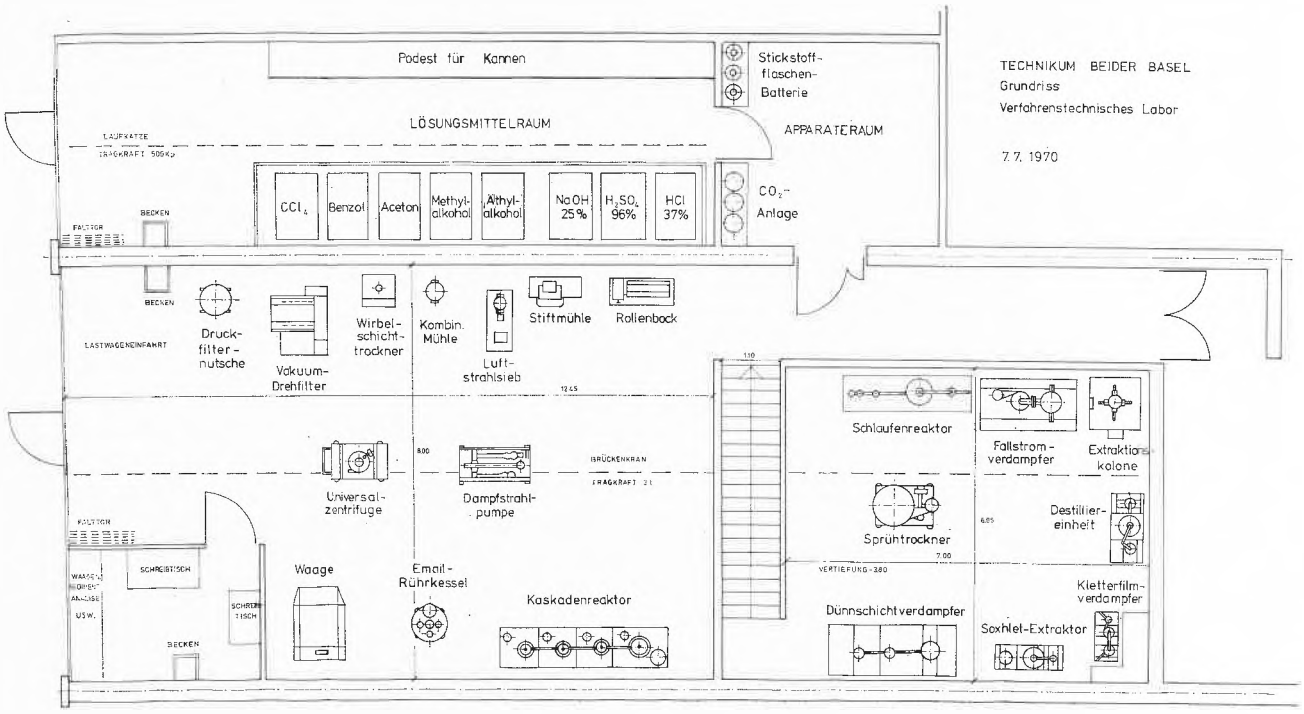


Abb. 2. Grundriß des verfahrenstechnischen Labors

und drei Theoriezimmer. Als einzige Abteilung besitzt die Chemie eine Handbibliothek; zusätzlich steht ihr auch die Hauptbibliothek der HTL zur Verfügung.

Der Chemieabteilung dient auch das verfahrenstechnische Labor im Labortrakt mit dazugehörigem Lösungsmittelraum und Materialraum. Eine Vertiefung im Erdgeschoß, Bärengraben genannt, ermöglicht die Aufstellung von Versuchsanordnungen bis 12 m Höhe (barometrische Absaugung). An Medien stehen zur Verfügung: Dampf 5 atü, 2 atü, 0,5 atü, Druckluft 5 atü, Vakuum aus Wasserringpumpe, Kühlsole, Stadtgas, Stickstoff, selbstverständlich Kalt- und Warmwasser sowie elektrische Energie. Nur wenige Apparate, z.B. Emailrührwerk und Vakuumdrehfilter, sind fest montiert. Die übrigen Anlagen sind austauschbar, zum Teil sogar fahrbar, so daß ein flexibler Versuchsbetrieb gewährleistet wird. Glasapparaturen können aus einer Sammlung im Baukastensystem zusammengebaut werden. Abb. 2 zeigt eine mögliche Anordnung der Versuchseinrichtungen.

Auf dem Dach des Labortraktes stehen Übungsanlagen für die Abluftreinigung, im Keller solche für die Behandlung der Abwässer.

Das Projekt schafft Studienplätze für 90 Chemiestudenten. Die gesamte Nutzfläche der technischen Räume, d.h. der Räume, die unmittelbar der Ausbildung dienen, ohne Korridore, Sanitärräume usw., beträgt 2500 m². Jedem Student steht bei Vollbesetzung eine individuelle Arbeitsfläche von 11 m² zur Verfügung.

6. Das Grundstudium

Das HTL-Studium schließt an den Ausbildungsstand der abgeschlossenen Berufslehre an. Die maßgebenden Berufslehren – Laborant und Chemikant – sind in den letzten Jahren vor allem im Einzugsbereich unserer HTL wesentlich verbessert worden, so daß wir weitgehende Kenntnisse der chemischen Praxis voraussetzen dürfen.

Die Ausbildung erfolgt an der HTL grundsätzlich in seminaristischer Arbeitsweise; Vorlesungen bilden die Ausnahme. In den ersten vier Semestern erhält der Student eine gründliche Schulung in Mathematik, Physik und Chemie. Dieser Stoff bildet das Fundament, auf dem der Lehrer später das anwendungs- und verfahrenstechnische Ausbildungsprogramm aufbauen kann. Die Grundlagen, die der Student bereits mit sich bringt, werden erweitert und auf modernstes Niveau gebracht, um das Verständnis für Zusammenhänge zu entwickeln.

Der Grundkurs in *allgemeiner und anorganischer Chemie* beginnt mit den neuesten Vorstellungen über das Atommodell. Folgerichtig schließt sich hier die Besprechung des Periodensystems und der chemischen Bindung an. Erst jetzt folgt eines systematische Behandlung der Elemente und ihrer Verbindungen, immer verbunden mit einer kritischen Gegenüberstellung der Eigenschaften der einzelnen Verbindungsklassen.

Aufbauend auf Mathematik und Physik, legt die *physikalische Chemie* die Grundlagen für die Fächer der Verfahrens- und Chemie-Ingenieur-Technik fest. In der Vorlesung werden zuerst die Eigenschaften der stofflichen Zustände, charakterisiert durch die Zustandsgleichungen, behandelt. Als weitere Kapitel folgen chemische Thermodynamik, Elektrochemie, chemische Kinetik und Photochemie.

In der *organischen Chemie* werden die Grundlagen durch die Kenntnis der typisch organisch-chemischen Elemente erweitert. Nach der Darstellung der verschiedenen Typen organischer Reaktionen und Reaktionsmechanismen werden die wichtigsten Verbindungsklassen systematisch besprochen. Moderne Methoden kommen in der Behandlung von Problemen der Strukturaufklärung und der Synthese zum Ausdruck.

Bereits zu Beginn des Studiums wird die Theorie durch praktische Übungen erläutert und gefestigt. Dabei wird auf selbständiges Arbeiten besonderer Wert gelegt.

Im *Physikunterricht* erfolgt die Vermittlung der theoretischen Grundlagen einerseits durch Experimentalvorlesungen im großen Hörsaal für zwei bis drei Klassen gemeinsam, anderseits erfolgt die Vertiefung im kleinen Hörsaal im Klassen- bzw. Gruppenverband. Im Praktikum werden praktische Aufgaben gelöst, wobei jeweils zwei Studenten zusammen arbeiten.

Das früher übliche «bürgerliche Rechnen» wird als bekannt vorausgesetzt. An seiner Stelle sieht der Lehrplan im ersten Semester «stöchiometrisches Rechnen» vor. Das Fach bietet dem Studenten Gelegenheit, sich gleich von Anfang an in der mathematischen Behandlung von Problemen der praktischen Chemie mit Hilfe der geeigneten Hilfsmittel zu üben.

Im *Mathematikunterricht* ist heute eine Einführung in das Programmieren von Rechenautomaten (z.B. in FORTRAN-Sprache) unerläßlich. Die Ausrichtung hierauf beginnt schon in den ersten Semestern, indem numerische Methoden, Iterationsverfahren und Mengenlehre gegenüber der Geometrie, der Beweisführung von Lehrsätzen usw. an Wichtigkeit gewonnen haben. Die Studenten müssen auch die Grundlagen der Statistik und der Wahrscheinlichkeitsrechnung kennen. Einfachere Differentialgleichungen haben sie analytisch zu lösen, außerdem ist die Lösung auf dem Analog- und dem Digital-Computer zu erlernen.

Der Unterricht in *Sprachen* ist obligatorisch, er gehört zu den Prüfungsfächern des Vordiploms. Der Deutschunterricht umfaßt u.a. Übungen in freier Rede, Gesprächsleitung und im Diktieren von technischen Berichten und Geschäftsbriefen. Als Fremdsprache wurde Englisch gewählt. Mehr als eine Fremdsprache findet leider im obligatorischen Studienprogramm nicht Platz; außerdem scheint Englisch für zukünftige Chemiker wichtiger zu sein als Französisch, da die Fachliteratur zu einem großen Teil aus dem angelsächsischen Sprachgebiet stammt. Zudem ist Englisch die Weltsprache, die es dem Chemiker erlaubt, sich im weitgedehnten Raum

des Sprachgebietes zu bewegen. Die Sprachkenntnisse ermöglichen ihm auch den direkten Kontakt mit ausländischen Berufsleuten. Die meisten Lehrlinge haben in der Schule oder in der Lehre Französisch gelernt, so daß der zukünftige Chemiker mindestens die Grundlagen einer zweiten Landessprache kennt. In Anbetracht der verschiedenen Vorkenntnisse werden wir den Sprachunterricht nach Möglichkeit in Leistungsklassen durchführen. Auch das Sprachlabor wird mithelfen, das verlangte hohe Niveau der Sprachkenntnisse zu erreichen.

In jedem Semester ist ein zweistündiges *geisteswissenwissenschaftliches Fach* zu belegen: Geschichte, Wirtschaftslehre, Rechtskunde, Soziologie, Betriebspsychologie usw. Staatskunde erscheint nicht als selbständiges Fach, die Dozenten bauen ihren Unterricht auf dem in der Gewerbeschule erreichten Kenntnisstand auf. Für die Sprachen und die genannten geisteswissenschaftlichen Fächer wurde früher oft der Begriff «Allgemeinbildung» verwendet. Wir finden es jedoch falsch, den Lehrplan einer HTL nach Fach- und Allgemeinbildung zu unterteilen. Das pädagogische Ziel besteht in der ganzheitlichen Ausbildung des Menschen. Auf jedem Kaderposten sind erfahrungsgemäß die rein menschlichen Qualitäten für Erfolg und Zufriedenheit ebenso wichtig wie die technischen Fähigkeiten. Außerdem werden in den geisteswissenschaftlichen Fächern auch Fragen behandelt, die in unmittelbarem Zusammenhang mit dem Beruf des Chemikers stehen. So wird dem Studenten z. B. in der Wirtschaftslehre Einblick in Bilanz- und Betriebsrechnung gewährt. Die Themen der Soziologie werden in den Rahmen des praktischen Betriebes gestellt. In der Rechtskunde werden die für den Chemiker wichtigen Kapitel des Arbeits- und Patentrechtes behandelt. Die Betriebspsychologie vermittelt Grundlagen für die späteren Aufgaben des Vorgesetzten. Der Lehrplan der HTL ist als ein Ganzes aufzufassen, denn im Rahmen der festgelegten Stundenzahlen tragen alle Fächer in gleicher Weise zum Erreichen des pädagogischen Zieles bei.

Der strenge Unterrichtsbetrieb wird bei der geisteswissenschaftlichen Schulung etwas gelockert; hier sollen Diskussion und Gruppenarbeit vermehrt zum Zuge kommen und die Studenten zu engagierter Stellungnahme und Wertung anregen. Dies gilt besonders bei den ethischen Disziplinen: Der zukünftige Chef soll sein Handeln und seine Entscheidungen in größere Zusammenhänge stellen und ethisch untermauern können; die zukünftige Entwicklung von Wissenschaft und Technik darf ihm nicht gleichgültig sein.

Was sich nicht im Semesterprogramm einbauen läßt, wird durch Referate vermittelt. Die Studenten erarbeiten z. B. ein Thema aus der Literatur und tragen ihre Erkenntnisse vor versammelter Klasse vor. Gelegentlich werden auch Fachleute aus der Praxis zu Referaten beigezogen.

Es wird gegenwärtig viel über die Verbesserung der Lehrlingsausbildung gesprochen. Versuchsweise genießen in einigen Kantonen befähigte Lehrlinge schon heute zusätzlichen Unterricht während eines zweiten wöchentlichen Schultages (BMS = Berufsmittelschule). Es ist zu erwarten, daß in Zukunft vorwiegend Absolventen dieses Ausbildungsweges in die HTL eintreten werden, so daß wir dann unser Grundstudium auf sicherem Fundament aufbauen können.

7. *Die verfahrenstechnische Ausbildung*

Eine gesamtschweizerische Studiengruppe, in der Vertreter der Industrie und der Lehranstalten mitwirkten, hat nach eingehenden Beratungen vorgeschlagen, daß die Verfahrenstechnik auf der HTL-Stufe einerseits im Rahmen der Chemieabteilung und anderseits im Rahmen des Maschinenbaus gelehrt werden solle.

Eine eigentliche verfahrenstechnische Fachabteilung soll nicht eröffnet werden. Das bedeutet aber nicht, daß Chemiker und Maschinenbauer verfahrenstechnisch gleich ausgebildet werden; die Bildungsziele sind eindeutig verschieden:

- Der *Chemiker* HTL ist ein technischer Chemiker mit zusätzlicher ingenieurmäßiger Ausbildung (15 bis 20%). Er vermag chemische Betriebe zu leiten, betreibt die für chemische Prozesse in Entwicklung und Fabrikation vorhandenen Anlagen, Apparaturen und Maschinen, kennt ihren Aufbau, ihre Wirkungsweise und ihre Leistungsfähigkeit. Er kann aber *nicht* als Konstrukteur und als Apparatebauer eingesetzt werden.
- Der *Maschinentechniker* HTL, Wahlrichtung Verfahrenstechnik, ist ein Maschineningenieur mit zusätzlicher Ausbildung in Chemie (10 bis 15%). Er berechnet, entwirft und konstruiert die für chemische Betriebe benötigten Maschinen, Apparaturen und Anlagen. Aufgrund seiner chemischen Kenntnisse versteht er den mannigfachen Beanspruchungen des Apparatematerials durch die chemischen Prozesse Rechnung zu tragen. Bei der Kompliziertheit der meisten chemischen Vorgänge kann er aber in der Regel *nicht* als Leiter chemischer Betriebe eingesetzt werden.

Der verfahrenstechnische Theorieunterricht beginnt im fünften Semester, er stützt sich hauptsächlich auf die in Mathematik, Physik und Chemie erreichten Grundkenntnisse. In den Fächern Wärme- und Stoffaustausch, Reaktionstechnik, Chemie-Ingenieur-Technik und Regeltechnik werden die Grundkenntnisse vermittelt und im verfahrenstechnischen Labor (Abb. 2) durch selbständiges Arbeiten vertieft. Dieser Kernunterricht wird durch Ausbildung in Betriebstechnik, Planung und Betrieb chemischer Anlagen, physikalisch-chemischen Betriebsmeßmethoden, Fließbild- und Modelltechnik und Werkstoffkunde abgerundet.

Der Schwerpunkt der Ausbildung liegt selbstverständlich bei der chemischen Reaktionstechnik. Zusätzlich er-

wirbt sich der Student jedoch auch die Grundlagen der thermischen und mechanischen Verfahren. Dementsprechend enthält unser Labor nicht nur Reaktoren, Autoklaven und Kolonnen, sondern auch Apparate für Destillation, Rektifikation und Extraktion sowie Mühlen, Siebapparate usw. Die Übungen werden so gestaltet, daß der Student Gelegenheit hat, ein Produkt, dessen Darstellung im Labor entwickelt wurde, von Anfang bis zum Ende in allen verfahrenstechnischen Stufen in einer Pilot-Anlage zu fabrizieren. Die dazu benötigten Medien, Apparate und Regelelemente muß er weitgehend selber auswählen, um durch Analyse der Stoff-, Energie- und Kostenbilanzen die wirtschaftlichste Lösung zu finden.

Es ist uns ein besonderes Anliegen, den angehenden Chemiker mit den dringenden Problemen unserer Infrastruktur bekannt zu machen. Zum Studium der Luftimmissionen steht auf dem Dach des Labortraktes ein Luftwäscherraum zur Verfügung. Die im Labor anfallenden Gase und Stäube werden in modernsten Anlagen, z.B. in Drucksprungabscheidern, Ringspaltwäschern usw., gereinigt. In gleicher Weise werden Übungen in der Behandlung und Klärung von Chemieabwässern durchgeführt. Die Fragen des Kühlwassers, die heute im Zusammenhang mit den Atomkraftwerken aktuell sind, können durch Untersuchungen an unserem Kühlturm studiert werden.

Das verfahrenstechnische Labor dient außer dem Chemiker auch dem Maschinen- und dem Elektroingenieur. Der Schwerpunkt der Ausbildung liegt jedoch bei jeder Berufsgruppe anders:

- Der *Chemiker* soll sich verständnisvoll mit den verfahrenstechnischen Fragen befassen, dabei aber im Grunde seines Wesens Chemiker bleiben. Er betrachtet die Vorgänge in verfahrenstechnischen Anlagen vorwiegend vom Stofflichen her.
- Für den vom Maschinenbau herkommenden *Verfahrenstechniker* gilt dasselbe mit umgekehrten Vorzeichen: Der Verfahrenstechniker soll sich begeistert und verständnisvoll mit Chemie befassen, dabei aber im Grunde seines Wesens Ingenieur bleiben. Er betrachtet die Probleme in verfahrenstechnischen Anlagen vorwiegend vom Energiefluß her, muß jedoch auch die stofflichen Vorgänge verstehen. Die apparativen Fragen stehen für ihn im Vordergrund.
- Der *Elektrotechniker* behandelt in erster Linie Steuerung und Regelung der Prozesse. Seine verfahrenstechnische Ausbildung muß umfassend genug sein, damit er in Zusammenarbeit mit dem Chemiker und dem Maschinenbauer chemische und physikalische Prozesse automatisieren kann.

Im Chemiebetrieb muß jeder Fachmann mindestens Denkweise und Sprache seiner Kollegen aus andern Berufsgruppen verstehen. Dieses Verständnis versuchen wir durch gemeinsame Teamarbeiten im Verfahrenslabor zu fördern (siehe Abschnitt 4).

8. Freifächer

Das wöchentliche Pensum beträgt in jedem Semester etwa 37 Stunden. Darüber hinaus kann der Studierende Freifächer nach seiner Wahl belegen. Folgende Möglichkeiten stehen offen: zweite Fremdsprache, Kunst, Literatur, politische Tagesfragen, usw. Die Schüler sollen bei der Festlegung mitreden können. Körperschulung ist in der neuen Sporthalle St. Jakob vorgesehen. Arbeitsgemeinschaften, die Lehrer und Schüler verschiedener Fachabteilungen umfassen, sollen sich mit größeren Zusammenhängen beschäftigen (z.B. «Mensch und Technik», «Individuum und Industriebetrieb», usw.).

Vielleicht kann auch der alte Wunsch nach interfakultären Gesprächen an der neuen HTL verwirklicht werden: Studenten geistes-, naturwissenschaftlicher und technischer Richtung der Universität und der HTL sollen in gelegentlichen Zusammenkünften Kulturfragen umfassend diskutieren, um Zusammenhänge erkennen zu lernen und Achtung und Verständnis für andere Fachgebiete zu gewinnen.

Studentenverbindungen, Fachvereine, sportliche und politische Betätigung ergänzen das eigentliche Fachstudium und sollen im Rahmen des Möglichen die Persönlichkeit des Studenten formen helfen und ihn zum aktiven Mitmachen anregen.

9. Studienabschluß und Eintritt in die Praxis

Durch gelegentliche Exkursionen bleibt der Student, der aus der Praxis kommt, weiterhin mit der chemischen Industrie verbunden. Das Fach «Industriekontakte» im letzten Semester soll ihm bei seiner Stellenwahl helfen. Hier wird er über die verschiedenen Berufsmöglichkeiten des Chemikers beraten und zu einer individuellen Laufbahnplanung angeleitet.

Nach der Vordiplomprüfung in den propädeutischen Fächern am Ende des vierten Semesters hat sich der Schüler in den Diplomprüfungen darüber auszuweisen, daß er das gesteckte Ausbildungsziel erreicht hat. Die dreiwöchige Diplomarbeit am Ende des sechsten Semesters soll die Fähigkeit zum selbständigen Arbeiten zeigen. An der Schlußdiplomprüfung beweist der Student seine Fachkenntnisse in Chemie, Verfahrenstechnik und Betriebstechnik.

Nach dieser letzten Hürde wird dem erfolgreichen Kandidaten, der nun durchschnittlich 24jährig geworden ist, das Diplom ausgehändigt. Sein Titel – Chemiker HTL – ist eigenössisch geschützt. Er entspricht in den theoretischen Anforderungen dem des deutschen graduierten Chemie-Ingenieurs, des französischen *ingénieur arts et métiers* (*génie chimique*) und des angelsächsischen *Bachelor of Chemical Engineering*. Durch die verlangte Berufslehre werden unsere Absolventen etwas älter als ihre ausländischen Kollegen, erhalten aber dafür eine vertiefte Ausbildung im praktischen Können.

Unser Diplom unterscheidet sich hingegen vom Titel des Chemotechnikers, der eine Mittelstellung zwischen

Laborant und Chemiker HTL einnimmt. Der Chemotechniker wird an ausländischen Fachschulen im Hinblick auf eine analytische und präparative Tätigkeit im Laboratorium ausgebildet, wobei aber die ingenieurmäßige Komponente weitgehend fehlt.

Die HTL Muttenz/Basel ist eine Abschlußschule, d.h. sie bereitet unmittelbar auf die Arbeit in der Praxis vor. Der Absolvent wird mit einer guten Grundkenntnis des von ihm gewählten Fachgebietes die Schule verlassen. Die notwendige Spezialisierung und Erfahrung kann ihm nur die Praxis vermitteln; er muß sich dauernd weiterbilden, wenn er später mit verantwortungsvollen Aufgaben betraut werden will. Der hier beschriebene Weg der Ausbildung ist daher mit dem Eintritt in die Praxis nicht zu Ende, sondern er nimmt dann in gewissem Sinne einen neuen Anfang.

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

*Thermographic Monitoring of Fractionation in Liquid-Solid Chromatography. Identification of Organic Additives in Lubrication Mineral Oils**

Because of an early deadline (July 1, 1969) for the submission of the paper[1], the talk as presented at the Fifth International Symposium on Column Chromatography on October 7, 1969, already contained a few modifications. We could since make the observation that not all of the temperature peaks were due to eluates representing fractions of the analyzed mineral oil, but some were the result of an interaction between adsorbent and solvent; this evidence has led to a simplification of our routine method.

While individual fractions do cause pen deflections of varied intensity, the impressive peaks II A and IV shown in Figures 10 and 11[2] are caused by the massive displacement of *one eluent* by a *more polar one* (e.i. petroleum ether or pentan by chloroform, or chloroform by methanol) on the silica gel carrier. It has to be kept in mind that the sensitivity of the described monitoring arrangement, with four thermocouples joined in series, is necessarily limited.

The unique property of chloroform to cause two subsequent deflections is explained by the fact that the chloroform we have been using has turned out to be incompletely dehydrated. Thus, upon contact with moist chloroform, silicagel will adsorb the residual moisture and alcohol of the eluent first and, only after the column has been sufficiently saturated, will the moist chloroform follow and cause, after passing through the deactivated gel of lowered adsorbency, a second peak. A single peak was observed upon percolating meticulously dried chloroform[3] through silicagel.

A mere percolating through an alumina column as originally suggested[4] has a limited capacity only of removing moisture and ethanol usually present in commercial chloroform; we have simply overestimated the drying capacity of the alumina column. This error of ours was in a way fortunate as elution with thoroughly dried chloroform does not allow the delicate separation of the polar fractions as described. We now use commercial chloroform which makes the method even more convenient to carry out than before.

A sample of 25.0 g of mineral oil is sufficient for the analysis; the unchanged amount (approx. 50 g by dry weight) of silicagel should be used. Petroleum ether may be replaced by the less expensive Pentane Fractions (Sprengstoff-Fabrik Dottikon, CH–5605 Dottikon, Switzerland). For elution of the polar fractions, Chloroform, Ph.H.V. (Siegfried No. 120590) was used as received. Otherwise the method is identical with the one published.

Discussion

CLAXTON[5] has described an elaborate detector which has originally been developed by GROSZEK[6]. In the publications a rather complicated equipment is described with water or ice cooling of the reference ends of the thermocouples; such a contraption requires of course a delicate glass equipment that is to be attached to the chromatographic column as a separate unit. No wonder

* Rectification and supplementation to a paper of the author which appeared recently under the same title[1].

[1] *Column Chromatography*, 5th International Symposium on Separation Methods, Sauerländer, Aarau, Supplementum to *Chimia 1970*, p. 41.

[2] *ibid*, p. 45.

[3] L.F. FIESER, *Experiments in organic chemistry*, p. 283, 3rd edition, D.C. Heath & Co., Boston 1955, suggests shaking with concentrated sulfuric acid, washing with water, drying with calcium chloride (do not use metallic sodium!) and distilling. The final distillation step may be replaced by percolation through a column of alumina.

[4] Supplementum to *Chimia 1970*, p. 46.

[5] G. CLAXTON, Benzole Producers Ltd., Watford GB, *Chromatography 2* (1959) 136–9.

[6] ALEXANDER J. GROSZEK, British Petroleum Co., Sunbury on Thames, Middlessex GB, *ibid. 3* (1960) 454–63, and Brit. Pat. 822432, filed Dec. 10, 1957 (to Benzole Producers Ltd.).

that so little interest was stirred by these publications which have since been plagued by obsolescence. Nevertheless the results and the apparent sensitivity of those detectors are impressive and it is unfortunate that the idea has no longer been followed up since.

In an other attempt BLUMER[7] used a single thermistor sensor at the end of a chromatographic column and had to apply an elaborate electronic amplifier in order to strengthen the thus attained rather weak signal.

Both of above mentioned publications have monitored volatile solvents and none of them were concerned with nonvolatile constituents of high boiling mineral oils.

R. L. MARKUS
Eidgenössische Oberzolldirektion, Monbijoustraße 40, 3003 Bern (Switzerland)

[7] MAX BLUMER (Shell Development Co., Houston, Texas), *Anal. Chem. 32* (1960) 772–6.

*Antibiotika-Membranelektrode zur selektiven Erfassung von Ammoniumionenaktivitäten**

Summary

A new liquid-membrane electrode using macrotetrolide antibiotics as ion selective component is described. The electrode shows selectivities of NH_4^+ over K^+ and NH_4^+ over Na^+ of about 10 and over 500 respectively and a linear response to NH_4^+ in the range 10^{-1}M to 10^{-5}M (slope: 58 mV/log $a_{NH_4^+}$ [25 °C]).

Eine Reihe von Antibiotika zeigen in ihrer Komplexbildung mit Kationen eine ausgeprägte Spezifität[1] und können als ionenselektive Komponenten in Flüssigmenbranelektroden eingesetzt werden[2–4]. So ist es möglich geworden, mit Hilfe von Valinomycin Sensoren mit linearer Elektrodenfunktion im Bereich von 10^{-1}M bis 10^{-5}M K^+ und einer Bevorzugung von Kalium- gegenüber Natriumionen um einen Faktor von 10^3 bis 10^4 herzustellen[2–4] (vgl. auch[5]). Derartige Sensorsysteme haben bereits Eingang in verschiedene analytische Laboratorien gefunden[5, 6].

EMK-Messungen unter Verwendung der Makrotetrolide Nonactin und Monactin[7] als ionenselektive Membrankomponente in Nujol/Oktanol-2 ergaben die Selektivitätsreihenfolge[2]:

$$NH_4^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+ > H^+ > Na^+ > Li^+ \quad (1)$$

mit einer Bevorzugung von NH_4^+ über K^+ von 2,5 (Nonactin). Zur Ermittlung dieser Selektivitätskonstanten[2] ist die Gültigkeit der von NICOLSKY[8] (vgl. auch[9] und[3]) vorgeschlagenen Gl. (2) angenommen worden:

$$EMK = E_0 + \frac{R \cdot T}{F} \ln \left(a_{NH_4^+} + K^{Pot}_{NH_4^+X} \cdot a_X^{1/z}\right) \quad (2)$$

E_0 = Konstante
R = Gaskonstante
T = Absolute Temperatur
$K^{Pot}_{NH_4^+X}$ = Selektivitätskonstante (Bevorzugung des Ions X gegenüber NH_4^+ durch den Sensor)

$$K^{Pot}_{NH_4^+X} = \frac{1}{K^{Pot}_{XNH_4^+}} \quad (3)$$

$a_{NH_4^+}$ = Aktivität der Ammoniumionen**
a_X = Aktivität der Störionen**
z = Wertigkeit des Störions

Wie in einer Reihe von weiteren Arbeiten[10] gezeigt werden soll (vgl. auch[3]), ist u.a. auch die Art des für die Aufnahme des Antibiotikums verwendeten Lösungsmittels in hohem Maße für die Ionenselektivität verantwortlich. Im Hinblick auf klinische Untersuchungen sind hohe Selektivitäten von NH_4^+ über K^+ und Na^+ von besonderem Interesse. Ergebnisse von EMK-Messungen an der Meßkette

Ag; AgCl, LiCl 0,01 M
||Antibiotikum in Tris(2-äthylhexyl)-phosphat||
Meßgut|KCl ges., Hg_2Cl_2; Hg (4)

mit einer gesättigten Lösung von Nonactin (72%)/Monactin (28%) in Tris(2-äthylhexyl)-phosphat als

* Eingegangen am 19. September 1970.

[1] Z. ŠTEFANAC und W. SIMON, *Chimia 20* (1966) 436; H.-K. WIPF, LAVINIA A. R. PIODA, Z. ŠTEFANAC und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta 51* (1968) 377.

[2] LAVINIA A. R. PIODA und W. SIMON, *Chimia 23* (1969) 72.

[3] W. SIMON, H.-R. WUHRMANN, M. VAŠÁK, L. A. R. PIODA, R. DOHNER und Z. ŠTEFANAC, *Angew. Chem. 82* (1970) 433; *Angew. Chem. internat. Ed. 9* (6) (1970) 445.

[4] LAVINIA A. R. PIODA, V. ŠTANKOVA und W. SIMON, *Anal. Letters 2* (12) (1969) 665.

[5] I. H. KRULL, C. A. MASK und R. E. COSGROVE, *Anal. Letters 3* (1970) 43; J. N. BUTLER und R. HUSTON, *Anal. Chem. 42* (1970) 676; M. S. FRANT und J. W. ROSS, *Science 167* (1970) 987.

[6] LAVINIA A. R. PIODA, W. SIMON, H.-R. BOSSHARD und H. CH. CURTIUS, *Clin. Chim. Acta 29* (1970) 289.

[7] W. KELLER-SCHIERLEIN und H. GERLACH, *Fortschr. Chem. org. Naturstoffe 26* (1968) 161.

** Abgeschätzt mit Hilfe der Debye-Hückelschen Gleichung.

[8] B. P. NICOLSKY, *Z. fiz. Chim. 10* (1937) 495.

[9] G. EISENMAN, *Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations*, Principles and Practice, Dekker, New York 1967.

[10] W. E. MORF und W. SIMON, *Helv. Chim. Acta*, in Vorbereitung.

Tabelle 1. Selektivitätskonstanten $K^{Pot}_{NH_4^+X}$ (25 °C)

Gesättigte Lösung von Nonactin (72%)/Monactin (28%) in Tris(2-äthylhexyl)-phosphat

Kation X	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	Ca^{++}	H^+
$K^{Pot}_{NH_4^+X}$	$4{,}2 \cdot 10^{-3}$	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-1}$	$4{,}3 \cdot 10^{-2}$	$4{,}8 \cdot 10^{-3}$	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$

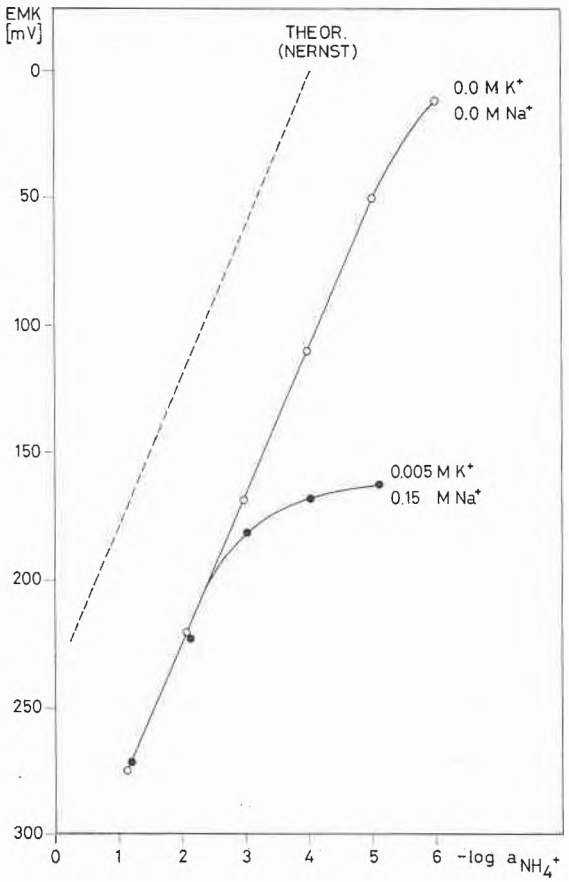


Abb. 1. EMK von Meßkette (4) als Funktion der Amoniumionenaktivität des Meßgutes

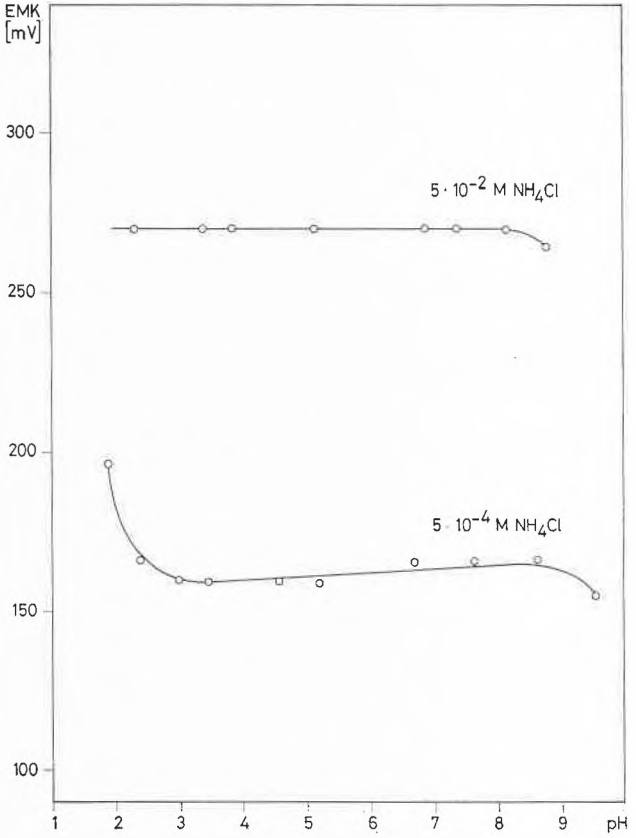


Abb. 2. Abhängigkeit der EMK-Werte von Meßkette (4) vom *p*H-Wert des Meßgutes. Die Einstellung der *p*H-Werte erfolgte durch Zugabe von HCl zum Meßgut (*p*H < 5) bzw. durch Pufferung mit N,N,N′,N′-Tetraäthyläthylendiamin (0,025 M)/HCl (*p*H > 5)

Membrankomponente auf Millipore-Filter* sind in Abb. 1 wiedergegeben. Es ist daraus ersichtlich, daß im Ammoniumionenaktivitätsbereich von 10^{-1} M bis 10^{-5} M bei Abwesenheit größerer Mengen von Störionen eine praktisch theoretische lineare Elektrodenfunktion der mittleren Steilheit von 58 mV/log $a_{NH_4^+}$ (theoretisch [Gl. (2)]: 59,2 mV/log $a_{NH_4^+}$) vorliegt. Bei Anwesenheit von Störionen entsprechend der Zusammensetzung von Blutseren (0,15 M Na^+, 0,005 M K^+) reduziert sich der lineare Bereich auf 10^{-1} M bis $10^{-2{,}4}$ M NH_4^+. Durch Messungen an 0,1 M Salzsäure bzw. an jeweils 0,1 M-Lösungen der Chloride der Kationen X in Wasser konnten mittels Gl. (2) die in der Tabelle wiedergegebenen Selektivitätskonstanten ermittelt werden.

* Typ VC der Firma Millipore Filter Corp., Bedford (Mass., USA).

Dementsprechend ergibt sich für eine Membran, bestehend aus den Makrotetroliden Nonactin und Monactin in Tris(2-äthylhexyl)-phosphat, die Selektivitätssequenz:

$$NH_4^+ > K^+ > Rb^+ > H^+ > Cs^+ > Li^+ > Na^+ > Ca^{++} \quad (5)$$

Der Einfluß von Wasserstoffionen auf das Elektrodenpotential ist bei *p*H-Werten zwischen etwa 2 und 8 so klein, daß sich normalerweise eine Pufferung des Meßgutes erübrigt (vgl. Abb. 2). Bei höheren *p*H-Werten ergeben sich durch die Deprotonierung von NH_4^+ Abweichungen in Richtung negativer EMK-Werte (Abb. 2).

Im Bereich von 10^{-1} M bis 10^{-3} M NH_4^+ stellen sich die Potentiale bei Konzentrationsänderungen in weniger als einer Minute um ± 0,5 mV auf einen stationären Wert

ein, der während der Lebensdauer der Elektrode von mindestens 14 Tagen auf $\pm 1{,}5$ mV erhalten bleibt. Die Elektrodenwiderstände liegen um $1\,M\,\Omega$.

Über den Einsatz der Meßkette bei der Bestimmung von Harnstoff in Blutseren durch enzymatischen Abbau wird an anderer Stelle berichtet.

Experimentelles

Elektrodenmeßkette:

Es fand die früher ausführlich beschriebene Indikatorelektrode (Philips Typ IS 560)[3,4] mit einer Kalomelreferenzelektrode (KCl ges.) Verwendung.

EMK-*Messungen:*

Sie erfolgten entsprechend früheren Angaben bei 25 °C mit einer Standardabweichung einer Einzelbestimmung von weniger als 0,1 mV.

Meßgut:

Es fanden durchwegs doppelt destilliertes Wasser und Chemikalien höchster erhältlicher Reinheit Verwendung.

Die vorliegende Arbeit ist durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt worden.

Herrn Dr. H. BICKEL, CIBA AG, Basel, danken wir für die Überlassung von Makrotetrolidpräparaten und der Firma Gebrüder Möller, Glasbläserei, Gubelstraße 37, Zürich, für die Überlassung von Flüssigmembranelektroden (Philips Typ IS 560).

R. P. SCHOLER und W. SIMON

Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich
Laboratorium für Organische Chemie

Versammlungsberichte

Société chimique de Genève

22 mai 1970

J. POURADIER (Centre de Recherches de la Société Kodak-Pathé, 94 Vincennes, France), *Complexes de l'or (I) avec les acides aminés et les protéines*

La présence de groupes réactifs libres de natures diverses confère aux protéines une affinité marquée pour la plupart des ions métalliques avec lesquels elles forment des associations complexes souvent très stables. Ces associations existent dans les organismes vivants où elles jouent un rôle biologique considérable. Elles peuvent également être préparées par synthèse et interviennent dans de nombreuses industries tant pharmaceutiques que chimiques. Parmi ces dernières, je me dois de citer la fabrication des surfaces sensibles photographiques, puisque l'étude que j'aurai l'honneur de vous exposer a été entreprise en vue de préciser le mécanisme de la sensibilisation des «émulsions photographiques» par les sels de métaux nobles.

Compte tenu de la finalité de nos recherches, les mesures ont envisagé plus particulièrement le comportement de la gélatine, mais quelques expériences faites avec d'autres protéines hydrosolubles ont montré que les résultats afférents à la gélatine pouvaient être généralisés et que les conclusions dépassaient largement le cadre du système étudié.

Préparations des complexes de l'or (I) avec les acides aminés et les protéines

Ces préparations impliquent l'introduction de quantités connues d'ions aureux dans des solutions titrées des ligands expérimentés. Les ions aquo de l'or (I) sont trop instables pour être utilisés et il faut partir d'ions aureux déjà complexés. Le sel de départ doit satisfaire les deux impératifs suivants:

a) être suffisamment stable pour ne pas évoluer pendant la durée des mesures,
b) être suffisamment dissocié pour céder tout ou partie de ses ions aureux aux ligands expérimentés.

Ces conditions étant difficilement conciliables, il est nécessaire d'adopter un compromis et d'après les essais systématiques que nous avons effectués les résultats les plus sûrs sont obtenus avec l'aurodithiocyanate $Au(SCN)_2^-$ dont la dissociation est contrôlée par addition d'une quantité connue de thiocyanate alcalin.

Rôle des acides aminés portant un groupe donneur sur la chaîne latérale

Tous les amino-acides possèdent au minimum deux groupes donneurs (α amine et α carboxyle) et certains d'entre eux (histidine, méthionine, lysine, arginine, cystéine...) en possèdent un troisième porté par la chaîne latérale. Du point de vue de l'action complexante des protéines, ces groupes latéraux sont très importants car ce sont les seuls qui soient libres dans des molécules protéiques, les deux autres étant bloqués par la formation de la chaîne polypeptidique.

En se substituant aux ions thiocyanate de $Au(SCN)_2^-$, la méthionine, la cystéine, l'histidine, la lysine et l'hydroxylysine forment, *par leurs groupes latéraux*, les complexes Au(Acide aminé)(SCN) et $Au(Acide\ aminé)_2^+$. L'arginine a un comportement différent de celui des autres acides aminés dibasiques car le groupe guanine ($pK = 12{,}5$) ne pourrait intervenir qu'en milieu très alcalin et à ces pH l'or (I) est consommé irréversiblement par des réactions parasites.

Les fonctions carboxyles ne sont pas assez réactives pour déplacer les ions thiocyanate de $Au(SCN)_2^-$ et les acides aminés diacides ne s'associent par leurs groupes latéraux avec les ions aureux que lorsque ceux-ci sont introduits à l'état de complexes aisément dissociables ($AuCl_2^-$, $AuBr_2^-$).

Par rapport à l'électrode à hydrogène normale, les potentiels standard sont:

$Au(SCN)_2^-$ + 640	Au(Meth)(SCN) + 705	$Au(Meth)_2^+$ + 845
	Au(Hist)(SCN) + 650	$Au(Hist)_2^+$ + 690

Les paramètres afférents aux complexes de la lysine et de l'hydroxylysine ne sont pas connus avec précision, mais paraissent être voisins de ceux de l'histidine. Les potentiels des complexes avec la cystéine sont notablement inférieurs.

Les éléments d'une série $Au(SCN)_2^-$, Au(Acide aminé)(SCN), $Au(Acide\ aminé)_2^+$ dérivent les uns des autres par substitutions progressives. Chaque substitution entraîne une variation du potentiel standard, et remarque importante, l'effet de la seconde est beaucoup plus marqué que celui de la première. La dissociation du mixte est plus proche de celle de son composant le moins dissociable que de l'autre et son potentiel standard est situé approximativement au tiers inférieur de l'intervalle défini par les potentiels des deux composants.

Complexes Or (I)–Protéine

Outre certaines impuretés dont la nature et la concentration dépendent des traitements de purification, les principaux donneurs des protéines sont les groupes

- thioéther de la méthionine,
- sulfhydryle de la cystéine,
- imidazole de l'histidine,
- ε NH_2 de la lysine et de l'hydroxylysine.

Le thioéther réagit à tous *p*H tandis que, en raison de la compétition des ions hydrogène, les groupes imidazole et ε NH_2 ne sont actifs qu'à l'état non ionisé, c'est-à-dire à des *p*H voisins ou supérieurs à leurs *p*K.

Comme d'autre part, la variation d'énergie libre ΔG accompagnant la formation des complexes est plus grande pour les liaisons Or (I)–amine que pour les liaisons Or (I)–thioéther [$E^0_{0-1} = +690$ pour $Au(Hist)^+_2$ et $+845$ pour $Au(Meth)^+_2$] la compétition entre les différents donneurs de la protéine est fortement influencée par le *p*H du milieu réactionnel. Ce paramètre conditionne la constitution des complexes formés et l'or, qui est préférentiellement associé aux groupes thioéther en milieu très acide, est lié aux groupes imidazole en milieu peu acide ou neutre et aux ε NH_2 en milieu alcalin. Les limites entre ces domaines dépendent naturellement des concentrations relatives des acides aminés porteurs des groupes donneurs.

La coordinence deux de l'ion aureux étant de très loin la plus stable, l'or (I) est toujours associé à deux ligands dans ses complexes avec les protéines. Les deux ligands impliqués devraient correspondre aux variations d'énergie libre les plus importantes possible et, si l'ensemble pouvait s'organiser librement, les complexes dont les potentiels standard sont les plus bas se formeraient préférentiellement. Mais la formation de ces complexes est fréquemment gênée par la faible concentration dans la protéine des donneurs très réactifs et par les empêchements stériques qui interdisent à deux groupes éloignés de se combiner à un même ion métallique. Dans ces conditions, la compétition entre ligands ne peut plus agir et la composition des complexes formés dépend de la répartition des acides aminés le long de la chaîne polypeptidique et des possibilités de repliement de cette chaîne. Compte tenu d'impératifs très localisés, les cations minéraux peuvent donc former:

a) des chélates entre deux donneurs d'une même molécule protéique, les deux donneurs étant généralement de natures différentes et l'un d'eux pouvant ne devoir son intervention qu'à son emplacement privilégié près d'un groupe très réactif,
b) des liaisons entre deux molécules protéiques (tannage...),
c) des complexes comportant un groupe de la protéine et un groupe d'une substance étrangère. Celle-ci est ainsi liée solidement à la protéine et ce type de complexe est responsable de la rétention énergique de composés divers: sels minéraux, peptides de bas poids moléculaire, nucléotides...

Toutes ces structures pouvant intervenir simultanément, on conçoit aisément la multiplicité des combinaisons possibles et on comprend également qu'une altération, même ménagée, d'un paramètre quelconque, puisse avoir des répercussions considérables. *Autoréféré*

Berner Chemische Gesellschaft

3. Juli 1970

Prof. Dr. Thomas Kruck (Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln), *Reaktionen am komplexgebundenen Kohlenoxid und Trifluorphosphin*

Die Analogie zwischen den beiden Verbindungsklassen der Metallcarbonyle $[M(CO)_n]$ und der Metalltrifluorphosphine $[M(PF_3)_n]$[1] (M = Übergangsmetall) wird durch ihr Reaktionsverhalten gegenüber nukleophilen Agentien weiter untermauert.

Die Umsetzungen der Kohlenoxid- und Trifluorphosphinkomplexe von Übergangsmetallen mit harten Basen, wie OH^-, OR^-, NR_2H, NH_3, NR_2^- usw., werden stets von einem nukleophilen Angriff der Base am Donoratom des Liganden (Kohlenstoff bzw. Phosphor) eingeleitet. Die primäre Addition der Base kann zu isolierbaren Zwischenprodukten führen, so z. B. zu den Carboalkoxo-metallcarbonylen[2]:

$$[M(CO)_4L_2]^+ + OR^- \rightarrow M(CO)_3L_2COOR$$

In den meisten Fällen schließt sich allerdings an die nukleophile Addition der Base eine Eliminierungsreaktion an. So verläßt bei der klassischen Basenreaktion der Metallcarbonyle der angegriffene CO-Ligand den Komplexverband[3]:

$$Fe(CO)_5 + OH^- \rightarrow [Fe(CO)_4C(=O)OH]^- \xrightarrow{\text{sofort}} [Fe(CO)_4H]^- + CO_2$$

Indessen resultiert bei den Metalltrifluorphosphinen stets ein Fluor-Austausch[3], z. B.:

$$Fe(PF_3)_5 + OH^- \rightarrow [Fe(PF_3)_4PF_3OH]^- \xrightarrow{\text{sofort}} Fe(PF_3)_4PF_2OH + F^- \quad \text{usw.}$$

Dieses Reaktionsprinzip der Veränderung eines komplexgebundenen Liganden hat bei den Metallcarbonylen in der Synthese von Metall-Carben-Komplexen durch E. O. Fischer und Mitarbeiter[4] seine bedeutungsvollste Anwendung gefunden.

Ausgehend von den nunmehr leicht zugänglichen Metalltrifluorphosphin-Komplexen stellt die Fluor-Austauschreaktion am komplexgebundenen PF_3 mittels harter Basen einen bequemen Weg zur Darstellung der unterschiedlichsten Metallkomplexe der Fluorphosphine PF_2Y und PFY_2 dar, die nach herkömmlichen Methoden (Direktsynthese bzw. Ligandensubstitution) schwer oder überhaupt nicht zugänglich waren[5]. Nachstehend sind einige Beispiele herausgegriffen.

Lediglich das Methylat-Ion ist in der Lage, sämtliche Fluoratome eines Metalltrifluorphosphins zu substituieren[5]:

$$M(PF_3)_n + 3n\,OCH_3^- \rightarrow M(P(OCH_3)_3)_n + 3n\,F^-$$

Alle übrigen Alkoholat-Ionen tauschen pro PF_3-Gruppe höchstens 2 F-Atome aus. In Systemen geringer OH^--Aktivität [festes $Ba(OH)_2$ in Tetrahydrofuran bzw. ein Diisopropylamin/Wasser-Gemisch] erhält man durch einen F/OH-Austausch die Salze von Metallkomplexen mit dem Difluorphosphito-Liganden, z. B. $[H_2NR_2][Ni(PF_3)_3PF_2O]$ und $Ba[Cr(PF_3)_4(PF_2O)_2]$. Diese lassen sich mit Säuren zu den stark sauren, indessen instabilen Metallkomplexen des PF_2OH-Liganden protonieren und mit Trialkyloxoniumsalzen zu den stabilen Difluoralkoxyphosphin-Komplexen alkylieren.

Besonders eindeutig und meist quantitativ verlaufen die Fluor/Amin-Austauschreaktionen gemäß

$$M(PF_3)_m + 2n\,R_2NH \rightarrow M(PF_3)_{m-n}(PF_2NR_2)_n + n[R_2NH_2]F \quad (n = 1, 2, \ldots m)$$

[1] Zusammenfassung: Th. Kruck, *Angew. Chem. 79* (1967) 27.
[2] Th. Kruck und M. Noack, *Chem. Ber. 97* (1964) 1963.
[3] Th. Kruck, M. Höfler, K. Baur, P. Junkes und K. Glinka, *Chem. Ber. 101* (1968) 3827.
[4] Vgl. z. B.: E. O. Fischer und A. Maasböl, *Angew. Chem. 76* (1964) 645; R. Aumann und E. O. Fischer, *Chem. Ber. 101* (1968) 954.
[5] Th. Kruck, M. Höfler, H. Jung und H. Blume, *Angew. Chem. 81* (1969) 533.

Solche Aminolysereaktionen, die auch mit primären Aminen und sogar mit Ammoniak, Hydrazin und Natriumamid gelingen, ergeben stets einheitliche Difluoraminophosphin-Komplexe, d.h. *n* ist für ein bestimmtes Amin bei Einhaltung definierter Reaktionsbedingungen konstant.

Der Fluor-Substitutionsgrad ist abhängig von der Nukleophilität des Agens, der elektronischen Beladung des Metalls im Substrat und von sterischen Faktoren. Stets kann die Fluor/O-Basen- und Fluor/N-Basen-Austauschreaktion so gesteuert werden, daß überwiegend nur ein einheitliches Reaktionsprodukt entsteht und nicht, wie man bei der großen Zahl der austauschbaren Fluoratome eines Metalltrifluorphosphins erwarten sollte, ein schwer trennbares Reaktionsgemisch.

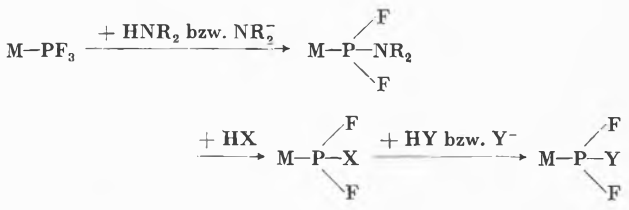
Die so gewonnenen Difluoraminophosphin-Komplexe sind selbst wieder wichtige Zwischenprodukte bei der Darstellung weiterer Übergangsmetallkomplexe mit PF_2Y-Liganden. Sie enthalten nämlich eine äußerst reaktionsfähige P—N-Bindung, die sich meist quantitativ mit H-aciden Verbindungen, wie z.B. Halogenwasserstoffen und Sauerstoffsäuren, spalten läßt gemäß

$$M(PF_2NR_2)_n + 2n\,HX \rightarrow M(PF_2X)_n + n\,[H_2NR_2]\,X$$
$$(X = Cl, Br, J \text{ und } OSO_3H).$$

Auf diese Weise waren erstmals in reinster Form zahlreiche Metallkomplexe der Difluorhalogenphosphine PF_2Cl, PF_2Br und PF_2J zugänglich.

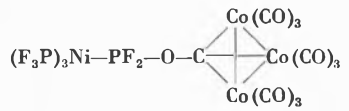
Von präparativer Bedeutung sind die Metall(O)-Komplexe des Difluorchlorphosphins. Aufgrund der hohen Reaktivität der P—Cl-Bindung und der geringen Nukleophilität des Chloridions sind an den PF_2Cl-Komplexen nukleophile Cl-Substitutionsreaktionen durch schwache und schwächste Basen möglich; sie werden so zum Ausgangspunkt einer Reihe weiterer PF_2Y-Komplexen (Y vorerst OR, NH_2, NR_2 und CN) von Metallen in niedrigen Oxidationsstufen.

Ausgehend von den Trifluorphospinmetall-Komplexen eröffnet sich durch konsequente Anwendung des nachstehend schematisch zusammengefaßten Reaktionsprinzips der Weg zu einer noch nicht absehbaren Fülle von Metallkomplexen mit fluorhaltigen Phosphinliganden:



(R = H, organischer Rest; X = Säurerest; HY, Y^- = schwaches bis mittelstarkes nukleophiles Agens).

Die Umsetzung von $Ni(PF_3)_3PF_2Cl$ mit $Na[Co(CO)_4]$ im Überschuß führt nicht, wie zu erwarten war, unter NaCl-Abspaltung zum Zweikernkomplex $(F_3P)_3Ni—PF_2—Co(CO)_4$. Vielmehr wurde hierbei mit Ausbeuten bis zu 70% die tiefrote Cluster-Verbindung



isoliert. Die Bildung der PF_2OC-Brücke kann nur so gedeutet werden, daß primär ein Angriff des O-Atoms eines CO-Liganden am P-Atom der PF_2Cl-Gruppe erfolgt ist. Damit wurde erstmals ein elektrophiler Angriff am Sauerstoff einer komplexgebundenen CO-Gruppe nachgewiesen. Dieser Reaktionstyp stellt eine interessante Erweiterung der Reaktionsweisen von Metallcarbonylen dar. *Autoreferat*

Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker

Sommerversammlung 1970

Am 30. Mai 1970 fand die Sommerversammlung der Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker in Basel statt. Die Gesellschaft war zu Gast bei der CIBA AG. Das Thema *Spurenanalyse* wurde in 3 Vorträgen von verschiedenen Standpunkten aus behandelt.

Dr. H. GUTMANNSBAUER (CIBA AG, Basel), *Spurenelemente: Anforderungen der Pharmakopöen und Bestimmungsmethoden*

Ausgehend von den unterschiedlichen Forderungen der Pharmakopöen verschiedener Länder für den Nachweis und die Erfassung der Spurenelementgehalte pharmazeutischer Präparate wurde die Problematik der verlangten Nachweis- und Bestimmungsmethoden besprochen und die Frage nach deren Zweckmäßigkeit aufgeworfen. In einem zusammenfassenden Überblick berichtete der Referent dann über den Stand methodischer und apparativer Entwicklung moderner Probenaufbereitung und Spurenanalytik, stellte u.a. die Methoden Emissionsspektrographie, Röntgenfluoreszenzanalyse, Polarographie, Aktivierungsanalyse, Atomabsorptions-, Flammenemissions- und Massenspektrometrie vor und charakterisierte diese nach Arbeitsweise, Einsatzbereich, Nachweisempfindlichkeit und Genauigkeit. Abschließend wurde der Wunsch für eine Verbesserung und Vereinheitlichung der Forderungen der Pharmakopöen bezüglich Elementauswahl und Spezifikation geäußert und der Hoffnung Ausdruck verliehen, daß bald moderne Spurenelement-Analysenverfahren die klassischen Methoden ersetzen mögen oder wenigstens in einem ersten Schritt neben diesen offiziell anerkannt werden.

Dr. F. KÖVER (Inrescor AG, Schwerzenbach), *Neutronenaktivierungsanalyse*

Unter den verschiedenen Elementarteilchen, die für die Aktivierung des Atomkerns angewendet werden, haben Neutronen die größte Bedeutung erlangt. Zu deren Erzeugung werden Reaktoren (thermische Neutronen) oder Neutronengeneratoren (energiereiche, schnelle Neutronen) benötigt. Es wird eine Anlage beschrieben, die aus Neutronengenerator, Druckluft-Probentransportsystem, Detektorsystem mit zwei Szintillationszählern [NaJ(Tl)-Kristall und Ge(Li)-Halbleiterdetektor], Verstärkersystem, Vielkanalanalysator und Kleincomputer besteht. An Hand von Spektren wird die Ansprechwahrscheinlichkeit und Auflösung der beiden Detektortypen erklärt und mit einigen Reaktionen, die Anwendung auf Analysenaufgaben und die dabei auftretenden Probleme und Störmöglichkeiten diskutiert. Besondere Vorteile dieser Methode sind u.a. gleichzeitige Bestimmung mehrerer Elemente, Nichtvorhandensein von Matrixeffekten, rasche und zerstörungsfreie Messung, Automatisierbarkeit. Es wird betont, daß nach der Bestrahlung keine Kontamination der Probe zu befürchten ist, so daß chemische Operationen, wie Lösen, Fällen u.a., vor der Messung vorgenommen werden können, wodurch Störungen zu umgehen sind. Oft müssen solche Operationen nicht einmal quantitativ ablaufen, wenn ihre Ausbeute bekannt ist. An einigen Beispielen, wie Sauerstoffbestimmung in Metallen, Luftkontrolle, Wasseruntersuchungen, Bestimmung von Metallspuren auf Textilfasern, Identifikation von Materialien, wird die Einsatzmöglichkeit der Methode demonstriert und hervorgehoben, daß für viele Fälle eines Vergleiches von Proben die Ermittlung der qualitativen Zusammensetzung nicht notwendig ist, sondern ein Spektrenvergleich genügt. Mit der abschließenden Erwähnung der vielschichtigen Möglichkeiten der Anwendung dieser Methode in der Spurenanalyse als Beweis- und Identifikationsmittel leitet der Vortragende elegant zum anschließenden Vortrag über.

Dr. Dr. h. c. E. P. MARTIN (Kriminaltechnische Abteilung der Staatsanwaltschaft Basel-Stadt), *Unsichtbare Spuren als Beweismittel im Strafprozeß*

Durch Kriminalromane, Filme und Fernsehen haben Verbrecher gelernt, keine sichtbaren Spuren, wie etwa Fingerabdrücke u. ä., am Tatort zu hinterlassen. Somit mußten die Untersuchungsmethoden der Kriminalistik verbessert und verfeinert werden, sie stießen in das Gebiet des Unsichtbaren vor. Mit Hilfe der «Mikrospurentechnik», die besonders am Institut des Vortragenden gepflegt wird und durch die Aufgeschlossenheit der vorgesetzten Behörden durch Bereitstellung der Mittel gefördert wurde, besteht die Möglichkeit, sich unsichtbare Spuren zugänglich zu machen. In der Mikroskopie, Vergleichsmikroskopie, Lichtbrechungsbestimmung, Emissionsspektroskopie und Röntgenmikrosonde sind apparative Hilfsmittel vorhanden, die, allein oder kombiniert eingesetzt, Sachbeweise liefern können. Bei dieser Arbeitstechnik werden dem unbewaffneten Auge nicht sichtbare, mikroskopisch kleine Spuren von Staub, Haaren, Textilfasern, Färbungen, kosmetischen Rückständen, Lack- und Farbstoffsplittern, Metallteilchen, die an Tatorten, auf Objekten, Kleidern, Händen usw. Verdächtiger gesammelt werden, auf Färbung, Struktur, Einschlüsse und Zusammensetzung untersucht und miteinander verglichen: «Jeder Mensch hat seine private Staubformation.» Der Untersuchung hat eine peinlich genaue, vor Kontaminierung geschützte Spurensicherung voranzugehen, wofür speziell entwickelte Staubsauger und das Cellox Micro Criminal Tape zweckmäßige Hilfsmittel sind. Wichtig ist, daß viele der Untersuchungsmethoden zerstörungsfrei arbeiten, so daß bei entsprechender Konservierung des Materials dieses für weitere oder nochmalige Untersuchungen und Expertisen zur Verfügung steht. Der Vortragende berichtet über Kriminalfälle aus seiner Praxis: Straftaten, Einbrüche, Unfälle, Branduntersuchungen, Sachbeschädigungen, Morde, Selbstmorde werden aufgeklärt, Verdächtige überführt oder entlastet, die Richtigkeit von Aussagen überprüft und das belastende bzw. entlastende Material an Hand zahlreicher Lichtbilder gezeigt.

H. Wagner

Chronik

Prof. Dr. Hermann Schaltegger (Bern) zum 60. Geburtstag

Hermann Schaltegger wurde am 21. Oktober 1910 als Sohn eines Auslandschweizers im damals noch österreichischen Meran geboren. In Wien machte er eine Drogistenlehre. Mit Absolvierung der Rekrutenschule siedelte er in die Schweiz über. An der HTL Winterthur erwarb er 1938 das Chemiediplom. Nach dem Eintritt in die Firma Dr. A. Wander AG brachte es Schaltegger in zäher Zielstrebigkeit fertig, im Laufe der Jahre neben seiner Industrietätigkeit das Chemiestudium an der Universität Bern zu absolvieren und 1952 mit der Promotion abzuschließen. Bei Wander befaßte sich Schaltegger als Leiter einer kleinen Abteilung mit der Verfahrensentwicklung und der Fabrikation von Verbindungen der Vitamin-D-Gruppe. Aus dieser Tätigkeit resultierten mehrere Patente.

1958 folgte Schaltegger einer Aufforderung von Prof. Dr. R. SIGNER, des Direktors des organisch-chemischen Institutes der Universität Bern, sich vollamtlich dem akademischen Unterricht zu widmen. Er trat als Oberassistent ein, aber schon 1960 erfolgte die Habilitation und 1962 die Ernennung zum a.o. Professor. Für den Unterricht und ganz besonders für denjenigen im Praktikum setzte sich Schaltegger mit selten gesehener Hingabe ein. Er führte in Bern die Semimikrotechnik mit einer wohlausgedachten apparativen Ausrüstung für jeden Studenten in den präparativen Unterricht ein, den er auch noch durch eine mit Akribie verfaßte Vorschriftensammlung rationalisierte.

Schalteggers wissenschaftliche Tätigkeit verfolgte drei Richtungen. Synthetische Arbeiten betrafen besonders die Allylbromierung mit Brom, die Oligostyrole und die Fulvene. In Zusammenarbeit mit der dermatologischen Klinik des Inselspitals wurden sodann am Beispiel eines Medikamentes gegen Psoriasis, das abgewandelt wurde, Probleme der Beziehung zwischen Struktur und pharmakologischer Wirkung untersucht. In den letzten Jahren hat sich das Interesse Schalteggers außerdem stark größeren Zusammenhängen zugewendet, nämlich der Frage nach dem Wesen der Information, nach der Entstehung, der Speicherung und der Übermittlung von Information in biologischen Systemen und nach ihrer Bedeutung für die Chemie überhaupt. Teile dieser Studien waren Gegenstand einer größeren Publikation (*Chimia 1966*) und einer Vorlesung.

Kollegen und Mitarbeiter schätzen an Hermann Schaltegger seine kaum Grenzen kennende Hilfsbereitschaft, seine große Liebenswürdigkeit und seine Offenheit, Studenten seine unautorative Art und die immer bereite warme Anteilnahme bei persönlichen Problemen.

Dem Jubilar und seiner Familie entbieten Redaktion und Kollegen die besten Glückwünsche. *H. N.*

Ehrungen

Ruzicka-Preis für Chemie. Der Schweizerische Schulrat hat auf Antrag der Fondskommission den Ruzicka-Preis 1970 Dr. GERHARD GEIER, Oberassistent am Laboratorium für anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, verliehen. Mit dem Preis im Betrage von 4000 Franken und der silbernen Medaille wurden die Forschungsarbeiten von Dr. GEIER über die Kinetik des Ligandaustausches labiler Metallkomplexe ausgezeichnet.

Friedrich-Miescher-Preis. Aus Anlaß des hundertsten Jahrestages der Entdeckung der Nukleinsäuren hat letztes Jahr die

Schweizerische Gesellschaft für Biochemie beschlossen, einen Friedrich-Miescher-Preis für junge Schweizer Biochemiker zu schaffen. Der Preis wurde vom im Entstehen begriffenen Friedrich-Miescher-Institut der Ciba und der J. R. Geigy in Basel gestiftet und dieses Jahr im Rahmen der Schlußsitzung des 8. Internationalen Biochemischen Kongresses in Interlaken verliehen. Ausgezeichnet wurden Dr. JEAN-PIERRE VON WARTBURG, außerordentlicher Professor für Biochemie an der Universität Bern, und Dr. PHILIPP CHRISTEN, Oberassistent am Biochemischen Institut der Universität Zürich, für ihre Arbeiten über Enzyme. Professor VON WARTBURG hat eine Reihe grundlegender Arbeiten publiziert, die sich vorwiegend mit dem Alkoholstoffwechsel befassen. Es seien insbesondere Arbeiten über die Reinigung und Charakterisierung der menschlichen Leberalkoholdehydrogenase und ihrer multiplen molekularen Formen hervorgehoben. Dr. CHRISTEN hat sich vorwiegend mit der Isolierung, den Eigenschaften und Strukturfunktionsbeziehungen der Muskel- und der Leberaldolasen und neuerdings auch mit dem Reaktionsmechanismus der Transaminase beschäftigt.

Ehrung. Die Firma Hoffmann-La Roche in Basel hat Prof. Dr. ERNST SORKIN, Leiter der medizinischen Abteilung des Schweizerischen Forschungsinstituts in Davos, als Anerkennung und Unterstützung seiner Forschungsarbeiten den Betrag von 250000 Franken als persönliche Gabe zukommen lassen. Professor SORKIN, der an der Medizinischen Fakultät der Universität Basel einen Lehrstuhl für Immunologie innehat, beabsichtigt, diese Gabe *ad personam* als Beitrag für einen Erweiterungsbau des Davoser Instituts zur Verfügung zu stellen.

Internationaler Preis für moderne Ernährung. Der vom Zentralverband schweizerischer Milchproduzenten geschaffene, mit 15000 Franken dotierte «Internationale Preis für moderne Ernährung» wurde Professor R. A. MCCANE und Dr. ELSIE M. WIDDOWSON, beide aus Cambridge (Großbritannien) verliehen. Die Preisträger hatten in jahrzehntelanger Forschungsarbeit die Grundlagen zur Bestimmung des Bedarfs an anorganischen Bestandteilen der Nahrung – Calcium, Fluor, Jod usw. – geschaffen. Dabei wurde der Gehalt zahlreicher Nahrungsmittel analysiert und grundlegende Kenntnisse über deren Aufnahme und Verteilung im Körper erarbeitet. Den Preis erhielten sie insbesondere für ihre theoretisch-biologischen Forschungen über die Bedeutung anorganischer Substanzen für die Ernährung im Alter.

Eidgenössische Technische Hochschulen. Der Bundesrat hat Dr. sc. math. S. D. CHATTERJI, indischer Staatsangehöriger, zur Zeit Dozent an der Universität von Kopenhagen, als ordentlichen Professor für Mathematik an der EPF Lausanne gewählt. Zum Extraordinarius für Mathematik in Lausanne wurde Dr. sc. math. ALAN F. RUEGG, zur Zeit Assistenzprofessor an der Universität von Connecticut in Storrs (USA), gewählt. – An der ETH Zürich ist Dr. JOSEF RUDINGER, tschechoslowakischer Staatsangehöriger, zur Zeit Gastdozent an der ETH Zürich, zum ordentlichen Professor *ad personam* für Molekularbiologie gewählt worden.

Universität Bern. PD Dr. Ing. chem. JINDRICH WAGNER hat sich an der medizinischen Fakultät für das Gebiet der Biochemie habilitiert (Umhabilitierung von der Universität Prag).

Universität Lausanne. Der Waadtländer Staatsrat ernannte den Engländer STEPHEN AYRTON zum Extraordinarius für Mineralogie.

Universität Zürich. Auf Beginn des Wintersemesters 1970/71 hat sich Dr. med. PHILIPP CHRISTEN für das Gebiet der Biochemie an der Medizinischen Fakultät habilitiert.

Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung. Der Bundesrat hat dem Rücktrittsgesuch von Dr. ANDREAS FRIEDRICH FRITZSCHE als Direktor des Eidgenössischen Instituts für Reaktorforschung in Würenlingen unter bester Verdankung der geleisteten Dienste entsprochen. Dr. FRITZSCHE war seit dem Jahre 1961 technischer Direktor des Instituts.

Prof. Dr. Jiři Sicher †

Nach kurzer, schwerer Krankheit ist am 8. September 1970 in Lausanne Prof. Dr. Jiři Sicher im 48. Altersjahr verstorben. Er wurde mitten aus seiner aktiven Forschungsarbeit und Lehrtätigkeit herausgerissen.

Vor zwei Jahren hatte Jiři Sicher die Tschechoslowakei verlassen und war mit seiner Frau und seiner Tochter in die Schweiz gekommen. Nach einjähriger Gastprofessur an der Universität Zürich wurde er als ordentlicher Professor für Organische Chemie an die Universität Lausanne berufen. Mit der für ihn so charakteristischen Einsatzbereitschaft hatte er seine neuen Aufgaben übernommen, und es war zu erwarten, daß seine wissenschaftliche Kompetenz auch der Schweizer Chemie einen wertvollen Beitrag leisten würde. Seine ausgeglichene Persönlichkeit prädestinierte ihn zum Lehrer; nach kurzer Zeit schon leitete er eine ganze Gruppe von jungen Mitarbeitern. Der vielversprechende neue Anfang hat nun ein jähes Ende gefunden.

Jiři Sicher studierte in London und Prag und promovierte dort an der Technischen Universität 1949 mit dem Doktorat. Von 1950 bis 1960 war er Abteilungsleiter und nach 1960 auch stellvertretender Direktor am Institut für Organische Chemie und Biochemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften. Seit 1960 hatte er auch einen Lehrauftrag für Organische Chemie an der Prager Karls-Universität und wurde dort 1966 zum Professor ernannt. Von 1950 bis 1959 war er Redaktor der *Czechoslowak Chemical Communications.*

Die Forschungsergebnisse von Professor J. Sicher sind in über hundert Publikationen beschrieben. Er arbeitete hauptsächlich auf den Gebieten der organischen Synthese, der Konformationsanalyse und der Reaktionsmechanismen. Die organische Chemie verdankt ihm prinzipiell wichtige Kenntnisse über stereospezifische Reaktionen, welche mit vicinal diastereomeren offenkettigen und zyklischen Verbindungen untersucht wurden. Die Weiterführung dieser Studien auf mittlere Ringe brachte neue Erkenntnisse über deren Konformationen und somit über intramolekulare Kräfte und Beweglichkeiten.

In neuerer Zeit (seit etwa 1966) hatte er sich mit dem Studium der Eliminationsreaktionen befaßt. Seine Beobachtung, daß der *syn*-Eliminierungsmechanismus eine wichtige Rolle spielen kann, hat allgemein viel Aufmerksamkeit erregt, zu verschiedenen Spekulationen Anlaß gegeben und auch neue Forschungsarbeiten stimuliert.

Für seine Arbeiten hat Professor J. Sicher in der ganzen Welt Anerkennung gefunden. Er war zu vielen, bedeutenden Vorträgen eingeladen; u.a. war er Reilly Lecturer an der Universität Notre Dame und Gastprofessor an der Universität Paris in Orsay. 1953 und 1963 erhielt er den tschechoslowakischen Staatspreis für Wissenschaft; 1965 verlieh ihm die Universität Notre Dame den Wissenschaftspreis. Im Jahre 1968 leitete er die Bürgenstock-Konferenz für Stereochemie. Seit 1969 war er Mitglied des Redaktionskomitees der *Helvetica Chimica Acta*.

Unerwartet haben wir in Jiří Sicher einen hervorragenden Chemiker und Wissenschafter, einen geschätzten Kollegen und Freund verloren.

Informationen

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 5. November: Dozent Dr. B. Havsteen (Biochemisches Institut der Universität Aarhus, Dänemark), Studien über den katalytischen Mechanismus von Chymotrypsin. – 19. November: Prof. Dr. U. F. Franck (Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen), Gekoppelte und periodische Transportvorgänge in Membranen und ihre Bedeutung für die Informationsvorgänge in lebenden Organismen (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Berner Chemische Gesellschaft. 23. Oktober: Dr. E. Baumgartner (Kantonschemiker, Bern), Über Pestizidrückstände in Lebensmitteln. – 6. November: Prof. Dr. Ch. Tamm (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), Thema noch nicht festgelegt (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal des Anorganisch-chemischen Instituts der Universität).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 17. November: Prof. Dr. R. Gompper (Universität München), Die Rolle polarer Zwischenstufen bei Cycloadditionen (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität Freiburg).

Société chimique de Genève. 23 octobre: Dr. Bourdon (Société Kodak-Pathé, Paris), L'étude de la phot-association de spiropyrannes en solution (Ecole de Chimie de Genève).

Photographisches Kolloquium der ETH *Zürich.* 5. November: Dr. G. Möller (Adox Fotowerke, Frankfurt am Main), Korngrößenbestimmung von Silberhalogenid-Kristalliten durch elektrochemische Reduktion. – 19. November: Prof. Dr. W. F. Berg (ETH Zürich), Prof. Dr. H. Frieser (TH München), Prof. Dr. G. Haase (J. W.-Goethe-Universität, Frankfurt und TH München), Bericht über die Moskauer Internationale Tagung über wissenschaftliche Photographie (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

Seminar über «Moderne instrumentelle Methoden». Die Berner Chemische Gesellschaft veranstaltet im Wintersemester 1970/71 für ihre Mitglieder und weitere Interessenten erstmals ein Seminar über «Moderne instrumentelle Methoden». An 14 Abenden werden folgende Themen behandelt: a) Absorptionsspektroskopie im IR-Gebiet (Grundlagen und Anwendungsmöglichkeiten; Apparatives; Demonstration und Übungen). – b) Strukturermittlungen auf der Grundlage der optischen Aktivität (Einführung und Grundlagen; Anwendung und Strukturermittlung; Demonstration eines Gerätes; Übungen). – c) Magnetische Kernresonanz (Einführung; Anwendung; Demonstration mit Übungen). – d) Gaschromatographie und Massenspektroskopie (Grundlagen und Anwendungen der Gaschromatographie, Grundlagen der Massenspektroskopie; Kombinierte Anwendung von Gaschromatographie und Massenspektrometrie). – Das Seminar beginnt im November. Anmeldungen nimmt noch entgegen: Dr. A. Boschetti, Organisch-chemisches Institut der Universität, Länggaßstraße 7, 3000 Bern, Tel. (031) 23 71 71.

EUCHEM-*Konferenz über Stereochemie.* In der Woche vom 2. bis 8. Mai 1971 wird auf dem Bürgenstock bei Luzern die 6. EUCHEM-Konferenz über Stereochemie stattfinden. Die Teilnehmerzahl wird begrenzt sein. Interessenten sind gebeten, ihre Anmeldungen bis spätestens 10. Januar 1971 an den Präsidenten, Prof. Dr. H. Musso, Institut für organische Chemie der Universität, Richard-Willstätter-Allee, D-75 Karlsruhe 1 (Deutschland) zu richten.

Internationale lebensmittelchemische Fachtagung. Der Verein Österreichischer Chemiker veranstaltet vom 14. bis 16. April 1971 in Wien eine Internationale lebensmittelchemische Fachtagung. Es sind Vorträge und Diskussionen über folgende Themen vorgesehen: Toxikologie – Fremdstoffe – Eiweißchemie – Allgemeine Fragen der Lebensmittelanalytik. Anfragen für Auskunft und Anmeldung sind bis spätestens 31. Oktober 1970 an den Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien (Österreich) zu richten.

2nd International Conference on «High Voltage Electron Microscopy». Das Materials Center des Royal Institute of Technology und das Schwedische Institut für Metallforschung, Stockholm, veranstalten gemeinsam vom 14. bis 16. April 1971 in Stockholm die 2. Internationale Konferenz über «High Voltage Electron Microscopy». Auskunft und Anmeldung bis spätestens 1. November 1970 beim Conference Secretary, Dr. Y. Bergstrom, Swedish Institute for Metal Research, 48 Drottning Kristinas väg, S-114 28 Stockholm (Schweden).

4. Europäisches Symposium «Lebensmittel». Vom 6. bis 9. Juli 1971 wird von der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen und der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Prag das 4. Europäische Symposium «Lebensmittel» veranstaltet. Es wird sich mit den Fortschritten in der Verfahrenstechnik der Lebensmittel mit besonderer Berücksichtigung der Proteine, Enzyme und Aromen in Nahrungsmitteln befassen. Unterlagen mit näheren Angaben können beim Sekretariat der Arbeitsgruppe «Lebensmittel», Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Dr. W. Fritsche, Postfach 119075, D-6 Frankfurt, angefordert werden.

Internationale Fachausstellung Wäscherei, chemische Reinigung und verwandte Gewerbe. Diese Fachausstellung wird vom 9. bis 18. September 1971 im Londoner Olympia-Messegelände abgehalten. Sie wird einen Überblick über alle Neuheiten auf den Gebieten Anlagen, Maschinen, Materialien, Verfahren, Chemikalien, Bedienungs- und Zusatzausrüstungen sowie Dienstleistungen für alle Zweige der Wäscherei-, der Chemischreinigungs- und der verwandten Gewerbe bieten. Anfragen sind zu richten an Mr. D. B. Grahem, Industrial and Trade Faires Holdings Ltd., Commonwealth House, New Oxford Street, London WC1 A IPB.

New Industrial Uses for Polymers in Europe in 1970–1980. Dieses Symposium findet am 20. und 21. Oktober 1971 in Brüssel statt. Das Programm wird demnächst erhältlich sein bei der veranstaltenden Organisation, The International Business Contact Club, i.b./c.c., Administration, avenue Nouvelle 65, B-1820 Strombeek (Belgien).

Der 5. Internationale Kongreß über Metallkorrosion wird vom 21. bis 27. Mai 1972 in Tokio stattfinden. Er wird von den 21 Mitgliedvereinen des Japanischen Komitees «Metallkorrosion» durchgeführt. Die Behandlung folgender Themengruppen ist vorgesehen: Grundlagen der Korrosionsvorgänge – Anwendungstechnische Probleme des Korrosionsschutzes von Metallen – Fälle aus der Praxis und industrielle Erfahrungen – Sonstige Themen aus dem Gebiet der Korrosion von Metallen

und Legierungen. Auskunft erteilt Dr. G. Ito, National Research Institute for Metals, 3–12, 2 Chome, Nakameguro, Meguro-ku, Tokio (Japan).

23. CITCE-*Tagung.* Im Rahmen der 23. CITCE-Tagung, die vom 27. August bis 2. September 1972 in Stockholm stattfinden wird, werden die zwei folgenden Symposien durchgeführt: 1. Electrochemical Engineering. – 2. Accelerated Corrosion Testing with Electrochemical Methods. Vortragansmeldungen für diese beiden Symposien mit Angabe von Namen, Titel und Anschrift des Autors, Thema des Vortrags und einer Inhaltsangabe von 2000 Wörtern werden bis zum 31. Dezember 1970 erbeten an Professor Dr. G. Wranglén, Royal Institute of Technology, Stockholm 70 (Schweden).

IUPAC *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units.* As the «Green Book» of definitive IUPAC nomenclature rules for physical chemistry, this Manual will find its place on the shelves of teachers, authors, and editors, next to the «Red Book» and the «Blue Book» of IUPAC nomenclature rules for inorganic and for organic chemistry. It includes recommendations about the names and symbols for physicochemical quantities; a full account of the International System of Units (SI) and of other units; recommendations about numbers and about the algebraic relation of physical quantity unit, and number; and a list of recommended mathematical symbols. Short chapters are devoted to symbols for chemical elements, nuclides, and particles; symbols for spectroscopy; conventions relating to galvanic cells; *p*H; and symbols and terminology for rates of reaction. A list of the recommended values of the fundamental constants is given. None of the recommendations in the Manual is in conflict with those of other international standardizing bodies such as CGPM, CIPM, ISO, IEC, IUPAP and CIE. The body of the Manual is expected to stand for at least ten years. It is planned, however, to attach to it from time to time Appendices on symbols and terminology for more specialized fields of physical chemistry. The first of these – on activities and related quantities – is included in the present volume. Copies of it can be purchased from the IUPAC publishers, Butterworths, 88 Kingsway, London W.C.2 (UK), at a price of £ 1 each.

International Council of Scientific Unions Abstracting Board. The Proceedings of the July 1970 meeting of the ICSU Abstracting Board, which include the description of the first stage of the plan for a world system for abstracting and indexing services, are available at the ICSU Abstracting Board Secretariat, 17, rue Mirabeau, Paris 16e, France (U.S. $ 15.00 plus mailing charges).

Zentralstelle für Radiometrie in der Textilindustrie. Im Rahmen eines Vertrages zwischen der Kommission der Europäischen Gemeinschaften (Büro Eurisotop), dem Wirtschaftsministerium des Landes Nordrhein-Westfalen, dem Verband Gesamttextil und der Technischen Hochschule Aachen wurde beim Institut für Textiltechnik der TH Aachen, das von Professor Dr.-Ing. W. Wegener geleitet wird, eine Leitstelle der Europäischen Gemeinschaft für die Radiometrie in der Textilindustrie eingerichtet. Diese soll die praktische Einführung radiometrischer Verfahren in die Textilindustrie erleichtern. Zu dem Aufgabenbereich der Leitstelle gehören ferner die Information der Fachwelt, die Ausbildung von Fachleuten, die Förderung kerntechnischer Verfahren, die Ausarbeitung von Studien über konkrete Anwendungsfälle der Radiometrie in Textilbetrieben und die Beratung. Nähere Auskunft erteilt die Leitstelle der Europäischen Gemeinschaft für Radiometrie in der Textilindustrie beim Institut für Textiltechnik der Technischen Hochschule Aachen, z.H. von Professor Wegener, D-51 Aachen (Deutschland).

Internationales Forschungsprojekt für Lebensmittelbestrahlung. Der Bundesrat genehmigte einen Vertragsentwurf über ein internationales Forschungsprojekt auf dem Gebiete der Bestrahlung von Lebensmitteln. Danach wird sich die Schweiz an den Anfang 1971 im Versuchszentrum der Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung in Karlsruhe beginnenden Untersuchungen über Zuträglichkeit und Unschädlichkeit bestrahlter Lebensmittel vorerst während einer Dauer von fünf Jahren beteiligen. Der Vertragsentwurf wurde von der internationalen und der europäischen Atomenergie-Agentur zusammen mit der Organisation der UNO für Ernährung und Landwirtschaft ausgearbeitet. Der Vertreter der Schweiz im Direktionskomitee der europäischen Atomenergie-Agentur, Dr. J.M. Pictet, Chef der Sektion Atomforschung der Abteilung für Wissenschaft und Forschung, wurde ermächtigt, den Vertrag zu unterzeichnen.

Gulf gründet Chemiegesellschaft. Die Gulf Oil Corporation hat ihre Geschäftstätigkeit im Chemiesektor in Form der «Gulf Oil Chemicals Company» mit Sitz in Pittsburg verselbständigt. Dieser Schritt wird mit dem raschen Wachstum der Chemikalienproduktion von Gulf begründet sowie mit der Notwendigkeit, Produktion, Verteilung und Marketing optimal zu leiten und zu planen. Gulf ist einer der größten Hersteller von Petrolchemikalien, Kunststoffen und Agrochemikalien.

Laboratory for Macromolecular Science, Midland (Michigan, USA). Pläne zur Gründung eines «Laboratory for Macromolecular Science» in Midland (Michigan) wurden erstmals im November 1967 von der Michigan Foundation for Advanced Research bekanntgegeben. Die Michigan Foundation for Advanced Research ist eine private Stiftung, die das Institut finanzieren wird. Im Frühsommer 1970 wurde mit dem Bau des Institutsgebäudes begonnen. Das Institut wird im Herbst 1971 seinen Betrieb aufnehmen. Wie schon in der Chronik des Septemberheftes der *Chimia* (S. 349) berichtet worden ist, wurde Prof. Dr. H.-G. Elias (Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich, Schweiz) als erster Direktor gewählt. – Das Laboratory for Macromolecular Science ist als offenes, nationales Institut konzipiert. Es wird sich mit Grundlagenforschungen auf dem Gebiet der synthetischen und biologischen Makromoleküle beschäftigen, und zwar hauptsächlich mit den Beziehungen zwischen chemischer und physikalischer Struktur einerseits und Eigenschaften andererseits. Das Laboratorium ist unabhängig, d.h. es bestehen keine vertraglichen Bindungen zu Universitäten oder zur Industrie. Es ist in der Wahl der Forschungsgebiete frei. Da eine der Hauptaufgaben des Instituts in der Förderung von Nachdoktoratsstudien besteht, wird eine Zusammenarbeit mit den benachbarten Universitäten und Colleges angestrebt. – Die Gründung des Institutes erfolgte mit dem Ziel, eine Stätte zu schaffen, an der unbeeinflußt von Ausbildungsproblemen (Hochschulen) und Tagesfragen (Industrie) langfristige Forschung betrieben werden kann. Die Konzeption ist also etwa der eines Max-Planck-Institutes vergleichbar. Die äußeren Voraussetzungen dazu sind durch den Bau eines Institutsgebäudes mit etwa 3000 m² Arbeitsfläche in reizvoller Lage und durch eine gute Ausstattung mit modernen Geräten gegeben.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Dr. Hans Moll, L'Esplanade, 1093 La Conversion
Dr. Wolfgang Fraefel, Institut de Chimie Physiologique, Université de Fribourg, Pérolles, 1700 Fribourg
Michaela Kietaiblova, dipl. Chem., Schloßhofstraße 65, 8406 Winterthur
Dr. Walter Riesen, Chalet Plein Soleil, 3654 Gunten
Adames Omar, cand. chem., Gewerbestraße 31, 3012 Bern
Franz Haller, stud. chem., Strandweg 5, 2560 Nidau

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Juli 1970, verglichen mit Juli des Vorjahres, folgende Ausfuhren / Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapitel	Export Juli 1970	Export Total Jan. bis Juli 1970	Export Juli 1969	Export Total Jan. bis Juli 1969	Import Juli 1970	Import Total Jan. bis Juli 1970	Import Juli 1969	Import Total Jan. bis Juli 1969
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	5255	37164	5222	40604	23526	152425	19618	134866
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	141128	1003903	127191	847116	98574	631508	72739	469877
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	95864	527680	83265	497907	20132	121533	13982	97905
Chemische Düngemittel	*31a*	58	178	100	1237	6986	36284	7096	35433
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	93323	568584	79497	508895	20473	133960	16617	103164
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	20809	130176	16737	116553	9957	70566	9007	56026
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	9634	65276	9017	59731	6250	44787	7415	42311
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	872	6600	737	5489	3252	18372	1984	15784
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	365	4510	357	2294	1334	4414	865	16833
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	*37c*	88	749	59	388	988	6359	885	5118
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	35405	301872	28923	236275	15330	112294	10732	84052
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	26002	163054	21331	140956	49119	365306	43495	276548
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div.e	5097	37893	5245	34313	20731	128473	21025	124143
Total		433900	2847639	377681	2491758	276652	1826281	225460	1462060
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+ 14,9	+ 14,3	+ 12,0	+ 19,1	+ 22,7	+ 24,9	+ 7,5	+ 18,0

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* 1502.10, 1503.10, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. – *17* 1702.18. – *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, 2707.32, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01

Schweizerische Gesamtausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Monat Juli 1970, kumulativ für Januar bis Juli 1970, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	Juli 1970	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Juli 1970	Juli 1969	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Juli 1969
Maschinen und Apparate	484 913	25,0	2 906 744	429 576	24,2	2 490 237
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	126 574	6,5	771 045	114 736	6,5	713 638
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	88 174	4,5	544 129	74 717	4,2	455 236
Diverse Fahrzeuge	14 052	0,7	94 866	9 141	0,5	67 835
Diverse Metalle	117 529	6,1	801 699	106 634	6,0	677 960
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	43 012	2,2	375 999	58 732	3,3	430 593
Uhren	209 638	10,8	1 421 935	209 416	11,8	1 315 320
Chemische Erzeugnisse	**433 900**	**22,4**	**2 847 639**	**377 681**	**21,3**	**2 491 758**
Textilien (ohne Position 5910.01)	155 396	8,0	1 093 041	141 974	8,0	1 006 817
Übrige Warengruppen	266 936	13,8	1 750 894	251 141	14,2	1 478 431
Total	1 940 124	100,0	12 607 991	1 773 748	100,0	11 127 825
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 9,4		+ 13,3	+ 16,3		+ 15,5

Schweizerische Gesamteinfuhr

Warengruppen	Juli 1970	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Juli 1970	Juli 1969	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Juli 1969
Maschinen und Apparate	283 575	11,4	1 832 924	214 348	10,7	1 265 438
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	143 979	5,8	876 100	109 302	5,4	681 899
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	54 783	2,2	370 328	47 306	2,4	291 369
Diverse Fahrzeuge	264 204	10,6	1 599 039	166 107	8,3	1 164 848
Diverse Metalle	414 776	16,7	2 291 802	243 091	12,1	1 428 990
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	63 640	2,6	482 889	67 559	3,4	433 571
Uhren	14 765	0,6	100 050	11 685	0,6	76 245
Chemische Erzeugnisse	**276 652**	**11,1**	**1 826 281**	**225 460**	**11,3**	**1 462 060**
Textilien (ohne Position 5910.01)	198 242	8,0	1 378 636	169 954	8,5	1 190 681
Übrige Warengruppen	769 497	31,0	5 363 188	747 502	37,3	4 588 406
Total	2 484 113	100,0	16 121 237	2 002 314	100,0	12 583 507
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 24,1		+ 28,1	+ 11,8		+ 13,6

Argentinien. Die argentinische Regierung hat mit einem vor kurzem veröffentlichten Dekret die Einfuhr fast aller Düngemittel bis Ende 1970 verboten. – Das Verbot betrifft Stickstoffeinzeldünger, z.B. Harnstoff, Ammonsulfat, Kalkammonsalpeter (Ausnahme: Ammonsulfatsalpeter), Mischungen verschiedener Stickstoffdünger mit einer Reihe von Komponenten sowie Mehrnährstoffdünger, mit Ausnahme von Diamonphosphat.

Belgien. Mit einer Verordnung vom 10. Juli 1970 des Finanzministeriums wurde die Liste der Einfuhrumsatzsteuerzuschläge erneut geändert. Von der Änderung werden u. a. folgende Positionen betroffen: 32.05 (synthetische organische Farbstoffe usw.), 32.09 (Lacke, Wasserfarben usw.), 3213 (Druckfarben, Tinte usw.), 34.01 (Seifen, einschließlich Medizinalseifen), 34.02 (organische grenzflächenaktive Stoffe usw.), 39.01 (Kondensations-, Polymerisations- und Mischpolymerisationserzeugnisse usw.).

Sudan. Laut einer Pressemitteilung des Ministère du Ravitaillement et du Commerce intérieur in Khartoum muß der gesamte Import von Jute, Dünge- und Schädlingsbekämpfungsmittel ab 18. Juli 1970 über die staatliche State Trading Corporation abgewickelt werden.

Thailand. Die Regierung von Thailand hat mit Wirkung vom 1. Juli 1970 die Zölle für über 200 Positionen teilweise drastisch heraufgesetzt. Durch diese Maßnahme wurden auch eine Reihe von Chemikalien und Antibiotika sowie Seifen und Waschmitteln betroffen.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Kristallisation, Grundlagen und Technik. Von G. Matz. 2. Auflage. VII + 418 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 72,–. – Die zweite Ausgabe dieses gut bekannten Buches wurde gegenüber der ersten Ausgabe 1954 komplett revidiert und erweitert. Die Fortschritte in diesen fünfzehn Jahren enthalten Zonenschmelzen, adduktive Kristallisation, Fließbett-Sublimation und -Desublimation, Ausfrierverfahren zur Gewinnung von Süßwasser und erweiterte Anwendungen der fraktionierten Kristallisation. All dies wird vom Gesichtspunkt des Studiums einer industriellen Kristallisation aus betrachtet. – Der Autor beschreibt sein Werk mit den folgenden Worten: «Die allgemeine Zielsetzung blieb erhalten, nämlich von der breiten Basis gesicherter Grundlagen aus zu einem Verständnis der technischen Kristallisation und der Kristallisatoren zu gelangen.» Dieses Ziel wird mit der Aufteilung des Buches in zwei Abschnitte erreicht: 1. Grundlagen der Kristallisation. 2. Technik der Kristallisation. – Der erste Teil mit 165 Seiten behandelt die physiko-chemischen Grundlagen der Kristallisation inkl. der klassischen Theorien von Keimbildung und Keimwachstum, Phasengleichgewicht für Lösungen und Schmelzen, Sublimation und Desublimation sowie adduktive Kristallisation und schließt mit einer kurzen Beschreibung einiger externer Einflüsse, wie z.B. elektrischer und magnetischer Felder. Experimentelle Resultate werden oft zur Unterstützung der verschiedenen theoretischen Konzepte und Gleichungen verwendet. 538 Literaturhinweise bis 1967 werden aufgeführt, und es überrascht etwas, daß der Entwicklung der «Population-Balance»-Gleichung und der Bedingungen für die Stabilität eines Kristallisators keine Beachtung geschenkt wird. Diese zwei Aspekte wurden bereits vor fünf Jahren im AICE-*Journal* veröffentlicht und haben seither ihre Anwendbarkeit bewiesen. – Der zweite Teil enthält wärmetechnische Gesichtspunkte und Korngrößenverteilungen; 156 von 196 Seiten werden aber für die Beschreibung von 74 Typen von Kristallisatoren verwendet. Es ist eine Konsequenz unseres unvollständigen Wissens, daß man selten in der Lage ist, die theoretischen Prinzipien des ersten Teils dieses Buches auf praktische Kristallisatoren anzuwenden. Trotz dieser Einschränkung sind wir alle dem Autor dankbar, daß er versucht hat, Theorie und Praxis wenn immer möglich miteinander in Beziehung zu bringen. Das Buch ist eines der besten Werke über industrielle Kristallisation. *J.R. Bourne*

Introduction to Organic Chemistry. Von D.B. Bigley und R.J.E. Talbot. XII + 395 Seiten. Verlag Elsevier, Amsterdam 1969. Gebunden Dfl. 21.50. – In den letzten Jahren ist – vor allem in englischer Sprache – eine Reihe kurzer moderner Einführungen in die organische Chemie erschienen, die nicht anstreben, einen Überblick über das ganze Gebiet zu geben, sondern die versuchen, ausgehend von der Bindungstheorie und den Reaktionsmechanismen, ein Verständnis für die Eigenheiten der wichtigsten Stoffklassen zu schaffen. Die Einführung von Bigley und Talbot scheint mir eine der didaktisch besten zu sein. Umfang und Stoffmenge sind knapper, als die Seitenzahl erwarten läßt, weil der Druck groß und weiträumig ist. Bei den allgemeinen Kapiteln finden die spektroskopischen Methoden und ihr Aussagevermögen zu Strukturfragen angemessene Behandlung. Das Buch ist leicht lesbar, der Stil sehr präzis und klar, das Englisch auch für Anderssprachige einfach. Das Schlußkapitel «Questions» enthält Thesen, die vom Studenten einfach mit richtig oder falsch beantwortet werden müssen. Das Buch ist ein gutes Muster, wie heute etwa eine einführende Vorlesung über organische Chemie für Studierende der Naturwissenschaften und auch der Medizin gehalten werden sollte. Es kann Lehrenden und Lernenden bestens empfohlen werden. *H. Nitschmann*

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 3., völlig neu gestaltete Auflage. Herausgegeben von W. FOERST. Ergänzungsband: Neue Verfahren – Neue Produkte – Wirtschaftliche Entwicklung. XI + 846 Seiten. Verlag Urban & Schwarzenberg, München/Berlin/Wien 1970. Gebunden DM 198,–. – Der Ergänzungs- und Abschlußband der Encyklopädie gibt einen umfassenden Überblick über die Fortschritte der technischen Chemie und Metallurgie in den letzten Jahren. Auch die neuen Entwicklungen auf dem Gebiet der Arzneimittel und der Schädlingsbekämpfung (der letztere Abschnitt verfaßt von einer Forschergruppe der Firma J.R. Geigy) finden darin Berücksichtigung. Sondergebiete wie «Kernenergie» und «Lichterzeugung» sind ebenfalls einbezogen und die Stichworte «Laser» und «Holographie» neu aufgenommen worden. Ein ausführlicher Abschnitt beleuchtet die aktuelle Wirtschaftslage auf dem Chemiesektor. Der neue Ullmann-Band entspricht hinsichtlich Druck und Gestaltung seinen Vorgängern. Vom Standpunkt des Wissenschaftlers und Technikers aus betrachtet ist die Qualität der darin enthaltenen Beiträge unbestritten. Als unabhängiger Fortschrittsbericht ist der neue Band durchaus positiv zu bewerten. Hingegen vermag er als *einziger* Ergänzungsband zum Ullmann die über die lange Zeitspanne der Herausgabe (1951–1969) zwangsläufig entstandenen Entwicklungslücken des Gesamtwerkes nicht zu schließen. Diese Feststellung liegt in der Natur der Sache begründet. Sie schmälert daher weder den Wert des 19bändigen Hauptteiles der Encyklopädie, noch denjenigen des für sich allein zu beurteilenden Schlußbandes, der die Beachtung des chemisch und technisch interessierten Lesers verdient. *H. Ammann*

Spectroscopie atomique et moléculaire, vol. 1. Par P. BARCHEWITZ. 212 pages. Masson, Paris 1970. Broché F. 48.–. – Le développement de la mécanique quantique est intimement lié à celui de la spectroscopie atomique et moléculaire et la plupart des problèmes d'utilité pratique qui peuvent être résolus exactement se trouvent dans le domaine de la spectroscopie. Le premier tome de l'ouvrage du professeur BARCHEWITZ est ainsi presque entièrement consacré à un exposé de la théorie et des méthodes de la mécanique quantique et à son application aux spectres hydrogénoides et aux modifications apportées à ceux-ci par des champs magnétiques et électriques (effets Zeeman, Paschen-Back et Starck). Après environ vingt-cinq pages traitant l'atome d'hélium, l'extension de tout ce qui précède aux atomes polyélectroniques occupe les seize dernières pages. Cette monographie est donc spécifiquement destinée à l'enseignement et on ne peut que féliciter le professeur BARCHEWITZ de la clarté de son exposé, qui rappelle l'ouvrage classique de CONDON et SHORTLEY. Il est dommage qu'il n'y ait aucune mention ici des spins nucléaires et de leur influence sur les spectres atomiques; peut-être que cette lacune sera comblée dans le deuxième tome. Néanmoins l'étudiant qui veut acquérir une base solide pour son travail futur ne doit avoir aucune crainte à se laisser guider par le professeur BARCHEWITZ; même si celui-ci lui lâche la main vers la fin il n'aura plus de difficulté à avancer tout seul. *E. A. C. Lucken*

Allgemeine und anorganische Chemie in Frage und Antwort. Von E. THILO. 14., neubearbeitete Auflage von G. BLUMENTHAL. 240 Seiten. Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1970. Plastikband MDN 8,60. – Man darf in diesem Buch nicht etwa eine Sammlung präziser Aufgaben zur allgemeinen und anorganischen Chemie suchen, wie man vielleicht dem Titel nach vermuten könnte. Der Unterschied zu einem «normalen» Lehrbuch liegt eigentlich nur darin, daß prägnant formulierte Fragen zum Stoff, wie sie immer mehr in den Lehrbüchern am Schluß der Kapitel angeführt werden, hier als kleine Überschriften über die betreffenden Abschnitte des Textes gesetzt sind. Dies bewirkt, daß der Text beim Durcharbeiten angenehm aufgelockert erscheint und daß der Leser den Sinn des Stoffes eher überblickt als bei einem fortlaufenden Text. Die Fragen regen nicht sehr zu selbständigem Nachdenken an, weil viele von ihnen reine Gedächtnisfragen sind, und natürlich auch, weil die Antwort unmittelbar folgt. Der Aufbau des Buches ist modern, indem nach wenigen Seiten mit den wichtigsten Grundbegriffen Kapitel über das Atom, die chemische Bindung, Stoffsystematik und Reaktionstypen folgen, in denen die wichtigen modernen Modellvorstellungen eingeführt werden. Die anschließende Besprechung der einzelnen Elemente beansprucht weniger als die Hälfte des Buches. Das Schwergewicht liegt dabei auf den phänomenologischen Beschreibungen, doch sind z.B. auch einige strukturchemische Daten zu finden. Vielleicht hätten einige zusätzliche Abbildungen das Verständnis des Stoffes an einigen Stellen erleichtert. *Hj. Buser*

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von A.F. HOLLEMAN und E. WIBERG. 71. bis 80., völlig umgearbeitete und stark erweiterte Auflage. XXXII + 1209 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1971. Gebunden DM 58,–.

100000 Jahre Leder. Eine Monographie. Von G.A. BRAVO und J. TRUPKE. Wissenschaft und Kultur, Band 24. 391 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1970. Gebunden sFr. 58.–.

Compilation of Reported F19 NMR Chemical Shifts. 1951 to Mid-1967. Von C.H. DUNCAN und J.R. VAN WAZER. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 95 s.

Identification Techniques in Gas Chromatography. Von D.A. LEATHARD und B.C. SHURLOCK. X + 282 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, London/New York 1970. Gebunden 140 s.

Molecular Photoelectron Spectroscopy. Herausgegeben von D.W. TURNER. X + 386 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, London/New York 1970. Gebunden 140 s.

Statistische Methoden. Ein Soforthelfer. Von L. SACHS. XI + 103 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Geheftet DM 8,80.

Beiträge zur Verfahrenstechnik. Herausgegeben von E. KRELL, W. SCHIRMER und R. VIEWEG. Band 9: *Fortschritte in der Destillation, Rektifikation und Extraktion.* Von K. HOPPE, H. KÜNNE und H. BENDIX. 137 Seiten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1970. Broschiert MDN 9,50.

Numerical Aspects of Inorganic Chemistry. Von R.B. HESLOP. VIII + 189 Seiten. Elsevier Publishing Company, Amsterdam/London/New York 1970. Gebunden Dfl 24,–, broschiert Dfl 13,–.

Anorganikum. Lehr- und Praktikumsbuch der anorganischen Chemie. Von einem Autorenkollektiv. Herausgegeben von L. KOLDITZ. 3., überarbeitete und ergänzte Auflage. XXXVI + 1155 Seiten. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970. Gebunden MDN 56,–.

Grundlagen der organischen Chemie. Von H.R. CHRISTEN. 928 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau, und Diesterweg · Salle, Frankfurt am Main 1970. Linson Fr. 88.–.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

Terindosol-Farbstoffe für Foulardfärbungen auf Polyester/Cellulose-Mischgeweben

Die neue Spezialmusterkarte 0153/70 der SANDOZ AG zeigt die einfache, betriebssichere und doch sehr flexible Arbeitsweise, nach der auf Polyester/Cellulose-Mischgewebe mit Terindosol-Farbstoffen tadellose Färbungen einbadig nach dem Thermosolverfahren hergestellt werden können.

Das bestens bewährte Sortiment umfaßt eine Farbpalette von Gelb bis Grau und wurde derzeit mit dem neu entwickelten Terindosolgrün B erweitert. Die Vorteile der Terindosol-Farbstoffe liegen – neben der voll- oder halbkontinuierlichen Anwendbarkeit – in ihrer guten Reproduzierbarkeit, den egalen, einwandfrei tongleichen Färbungen auf allen gebräuchlichen Fasermischungen und ihren höchsten Echtheitseigenschaften. Die in dieser Musterkarte enthaltenen applikatorischen Details, die illustrierten Typ- und Kombinationsfärbungen sowie die zugehörigen Echtheitsangaben vermitteln dem Praktiker wertvolle, konkrete Arbeitsunterlagen.

® *Foronbrillantgelb E-3GFL Granulat*

Mit diesem neuen Dispersionsfarbstoff ergänzt SANDOZ AG, Basel, ihr Sortiment der Foron-Farbstoffe zum Färben und Bedrucken von Polyesterfasern.

Seine wichtigsten Eigenschaften sind die reine, grünstichige Nuance, das sehr gute Ausgleichsvermögen bei Verstreckungs- und Temperaturunterschieden aus der Faserherstellung bzw. Verarbeitung, ein kräftiges Aufbauvermögen, sehr gute Woll- und Baumwollreserve und einwandfreie Dispersions- und Druckpastenstabilität. Foronbrillantgelb E-3GFL Granulat ist reduktions- und hydrolysenbeständig und weist dem Foron-Standard entsprechende Licht- und Naßechtheiten auf.

Das neue Produkt eignet sich hauptsächlich als Selbstfarbstoff, außerdem für reine Grünnuancen in Kombination mit Foronbrillantblau E-GFLN, -türkis S-BL oder -blau E-BL sowie für Trichromie-Färbungen mit Foronrot E-2GL und -blau E-BL. Als typischer Foron-E-Farbstoff ist er vor allem zum Färben von texturiertem Polyestermaterial in Stück- und Garnform geeignet. Er wird besonders empfohlen für vorfixierte Stückware aus Reinpolyester, für den Polyesteranteil in Fasermischungen mit Wolle oder Cellulosefasern und ist ferner für die Polyester-Teppichfärberei geeignet.

Im Druck wird er für Gewebe und Gewirke nach dem Dämpfverfahren mit Überdruck eingesetzt.

®*Tergotan GS*

Dieses neue Produkt der SANDOZ AG ist ein narbenverfestigendes Egalisiermittel für die Nachgerbung von Leder. Es wird vorteilhaft bei der Nachgerbung von vollnarbigem und geschliffenem Rindbox, Rindsofty, Rindnappa, vollnarbigem Boxcalf, Schafnappa, Kalb-, Schweins- und Schafvelours sowie Chevreaux und Ziegenvelours eingesetzt.

Vorteile sind seine füllenden Eigenschaften, die Strukturunterschiede vorzüglich ausegalisieren, und seine narbenverfestigende Wirkung, die ein feines Narbenkorn und einen flachen Narben erzielen.

Tergotan GS zeigt mit Derma- und ®Sandopel-Farbstoffen eine gut egalisierte Einfärbung.

Nachgegerbtes Rindbox ist gut schleifbar und bei der nachfolgenden Zurichtung ist eine mittlere Saugfähigkeit gewährleistet. Die sonst übliche Verquellung des Narbens bei der Imprägnierung und Zurichtung wird stark vermindert und somit die Glätte und Oberflächenruhe der Zurichtung verbessert. Veloursleder erhält einen kurzen, gleichmäßigen trockenen Schliff. Mit Tergotan GS nachgegerbte Leder eignen sich für die Hydrophobierung mit Siliconölen.

Finish DMA

Dieses neue thermohärtbare, reaktive Kunstharzvorkondensat der SANDOZ AG wird für die Hochveredlung von Geweben, Wirk- oder Strickwaren aus Baumwolle, Zellwolle und deren Mischungen mit Synthesefasern empfohlen. Es eignet sich speziell für die Ausrüstung von Farbware, die mit Direkt- oder Reaktivfarbstoffen gefärbt wurde.

Finish DMA wird in der Hochveredlung in Kombination mit anderen Textilchemikalien eingesetzt für Knitterfrei- und «Wash-and-Wear»-Ausrüstungen, für die permanente Formgebung, in speziellen Vernetzungsverfahren, für die Krumpfechtausrüstung und zum Fixieren von Steifausrüstungen. Die besonderen Vorteile bei seiner Anwendung sind die geringe Formaldehydabspaltung beim Trocknen, der dauerhafte Trocken- bzw. Naßknitterwinkel und der angenehm weiche Griff des behandelten Textilguts. Die Lichtechtheit von Färbungen wird nicht beeinträchtigt.

®*Leukophor BSB flüssig*

Leukophor BSB ist ein neuer, brillanter optischer Aufheller der SANDOZ AG, Basel, zum Aufhellen von Cellulose- und Polyamidfasern sowie Wolle und deren Mischungen. Dank seiner hohen Substantivität soll der Aufheller speziell für Ausziehverfahren eingesetzt werden. Cellulosefasern werden in der Peroxidbleiche, Polyamidfasern und Wolle in der Reduktivbleiche aufgehellt. Die mit Leukophor BSB flüssig erzielten Aufhellungen sind von neutraler bis blaustichiger Nuance und zeichnen sich durch gute Licht- und Naßechtheiten aus.

®*Uvitex AT*, ein Originalprodukt der CIBA, ist ein neuer, chloritbeständiger optischer Aufheller für höchste Weißeffekte mit sehr guter Lichtechtheit auf Polyacrylnitrilfasern. Das neue Produkt, eine wäßrige, sehr feine, nichtionogene Dispersion weist eine gute Lagerstabilität auf. Die mit Uvitex AT erzielten Weißeffekte zeigen eine reine, neutrale bis schwach rotstichige Nuance und sehr gute Licht- und Waschechtheiten. Uvitex AT wird vornehmlich im Chloritbleichbad eingesetzt, kann jedoch auch nach dem Foulard-Verfahren appliziert werden und eignet sich für einbadige Kombinationen mit Weichgriffmitteln sowie mit Farbstoffen zum Schönen von Pastellnuancen (Zirkular 2315).

® = Registrierte Marke.

World Health Organization entscheidet sich für automatisches Luftüberwachungs-Kontrollsystem

Die 23. Generalversammlung der World Health Organization (WHO) hat einstimmig eine Resolution der Benelux-Staaten gutgeheißen, die eine aktivere Politik auf dem Gebiet der Umwelthygiene verlangt. Auf die nächste Generalversammlung hin ist ein langfristiges Programm auszuarbeiten, das sich mit der Verschmutzung von Luft und Wasser, aber auch der Verseuchung des Bodens und der Lebensmittel zu befassen hat.

Für die Überwachung der Luftverschmutzung wurde gleichzeitig ein System gutgeheißen, das Philips in der holländischen Industriegegend Rijnmond eingerichtet hat. Dieses System, das sich im praktischen Einsatz ausgezeichnet bewährte, soll nun weltweit geplant und etappenweise eingerichtet werden.

Das Rijnmond-Überwachungssystem umfaßt eine Industriezone in der Nähe von Rotterdam. Gegenwärtig sind 31 elektronische «Schnüffler» aufgestellt, die kontinuierlich den Verschmutzungsgrad der Luft messen. In Rijnmond mißt man die in Industriezonen häufigste Luftverunreinigung, das Schwefeldioxyd (SO_2). Andere Schmutzstoffe werden nicht separat erfaßt, weil man weiß, daß unter bestimmten atmosphärischen Bedingungen die Konzentration aller Stoffe in Bodennähe proportional zunimmt.

Die Messungen werden in ein Kontrollzentrum übermittelt, wo ein Computer die Resultate erfaßt und auswertet. Übersteigen die Werte ein gewisses Maß, wird ein Alarm ausgelöst, *bevor* die Verschmutzung ein gesundheitsschädigendes Ausmaß annimmt.

Was nützt ein Alarm? Mit dem Alarm werden alle Industriebetriebe aufgefordert, sofort den Ausstoß von verschmutzenden Stoffen zu drosseln oder einzustellen und entsprechende Arbeiten auf später zu verschieben, wenn die atmosphärischen Bedingungen günstiger sind. In den ersten fünf Monaten des Jahres 1970 wurde dreimal ein Alarm ausgelöst, und jedesmal konnte die Luftverschmutzung innert kürzester Zeit auf ein erträgliches Maß reduziert werden. Selbstverständlich setzt das eine gut eingespielte Zusammenarbeit von Kontrollzentrum und Industrie voraus. Aber heute ist auch die Industrie auf die Probleme der Umwelthygiene aufmerksam geworden, so daß man überall, wo Philips-Luftüberwachungsanlagen stehen, mit einer konstruktiven Zusammenarbeit rechnen darf.

Garlock TEE-Absperrklappe

PTFE (Polytetrafluoräthylen), das bekannte Kunstharz mit ausgezeichneter chemischer Beständigkeit, öffnet bei richtiger Verarbeitung und konstruktiv raffinierter Gestaltung der Teile immer wieder neue Wege zur Lösung schwieriger Probleme im Chemieanlage- und Apparatebau.

Nach mehrjähriger Entwicklungsarbeit, zusammen mit DuPont de Nemour, hat Garlock USA eine mit PTFE ausgekleidete Absperrklappe (BUTTERFLY-VALVE) auf den Markt gebracht.

Die Klappe wird zum Absperren oder Regulieren von Gasen, Flüssigkeiten und pulverförmigen Medien in Reaktionskesseln, Behältern und Rohrleitungssystemen usw. eingesetzt.

Sie zeichnet sich insbesondere durch folgende Vorteile aus: Alle mediumberührten Teile sind mit einer mindestens 2,5 mm dicken PTFE-Schicht überzogen. Betriebstemperatur bis 200°C. Gasdichtheit von Vakuum bis 15 atü. Großer Durchflußquerschnitt, geringer Strömungswiderstand, gute Regulierecharakteristik. Anti-Haftung, keine Ablagerung des Fördergutes, einfache Montage zwischen zwei Flanschen (DIN oder ASA). Kleine Einbauhöhe, geringes Gewicht. Wartungsfreiheit, große Sicherheit.

Vorteile und Nutzen kommen dem Chemiker wie dem Betriebsmann zugute. Die Betätigung erfolgt mittels Hebel oder Handrad. Ebenso erhältlich mit Fernsteuerung durch pneumatischen, hydraulischen oder elektromechanischen Antrieb. – Lieferbar in NW 50 bis NW 500 mm.

Verkauf in der Schweiz durch Garlock AG, Tößtalstraße 57, 8400 Winterthur, Tel. (052) 29 52 21.

CHIMIA Vol. 24 Fasc. 11-1970 Pag. 385–408

*Beugungseffekte in gespannten Cyclohexanderivaten**

Von C. W. JEFFORD und U. BURGER
Institut de Chimie Organique, Ecole de Chimie, Université de Genève, 1211 Genève 4

Summary

The flexional, reflexional and inversion properties of some derivatives of constrained cyclohexanes are described. In the case of the nopinols, isonopinols and pinocamphols, it is seen that in general the *gem*-dimethylcyclohexane ring prefers a flattened chair conformation except when there is a severe non-bonded interaction between ring substituents and the *gem*-dimethyl grouping. Moreover it appears that the so-called reflex effect springs mainly from the pinching together of the C_1 and C_5 atoms which leads in turn to a flattening of the chair conformation.

Substituent effects on the ring inversion process of the *gem*-difluorocyclohexane chair conformation are also described. The *syn*-axial methyl-fluorine interaction has a negligible effect on the rate of inversion, whereas the *syn*-axial methyl-methyl interaction has an appreciable effect.

Einführung

Die Formen und das dynamische Verhalten des Cyclohexanringes haben seit Anbeginn der Konformationsanalyse besonderes Interesse genossen[1,2,3]. Es wird heute allgemein angenommen, daß die Inversion der Sesselform einen cyclohexenartigen Übergangszustand durchläuft, in dem vier C-Atome in einer Ebene liegen[2,3]. Zwischenstufen des Umklappvorgangs sind eher verdrillte als klassische Bootformen (Abb. 1)[3,4].

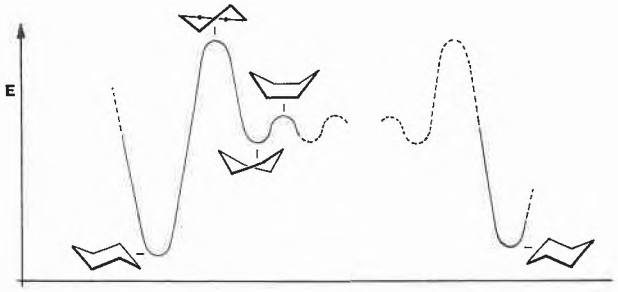


Abb. 1. Energieprofil der Ringinversion des Cyclohexans

Während man von der Sesselform des Cyclohexans weiß, daß sie mit C–C–C-Winkeln von 111,55° etwas flacher ist, als dem normalen Tetraederwinkel von 109,4° entspricht[5], ist wenig über substituentenbedingte Abflachungen bekannt[6].

Aufgrund konfigurativer Anomalien α-bromierter Cyclohexanone haben SANDRIS und OURISSON[7] einen Effekt aufgefunden, der eine Abflachung der Sesselform hervorruft. Die Wirkungsweise dieses Reflexeffektes soll anhand der Newman-Projektionen in Abb. 2 erläutert werden. Führt man in die 2.4-diaxialen Positionen des Cyclohexanringes zwei hinreichend große Substituenten ein, so erfährt der Ring eine Deformation, und zwar derart, daß die 1.5-ständigen diaxialen Substituenten aufeinander zugebogen werden (Abb. 2 A → 2 B).

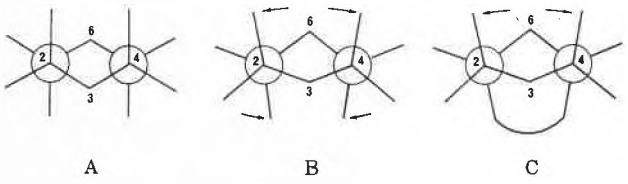


Abb. 2. Wirkungsweise der Reflexeffekte. A: Normale Sesselkonformation des Cyclohexans, B: Reflexeffekt, C: Inverser Reflexeffekt

In Umkehrung von Ursache und Wirkung werden die 2.4-diaxialen Substituenten auch auseinandergebogen, wenn man die Positionen 1 und 5 miteinander verbrückt. Dieser inverse Reflexeffekt ist in Abb. 2 C veranschaulicht[8,9,10]. Neben der gegenseitigen Beeinflussung der *trans*-axialen Substituenten läßt Abb. 2 erkennen, daß das C-Atom 3 beim Auftreten der Reflexeffekte zur Ebene der C-Atome 1, 2, 4, 5 hin angehoben wird, während C-6 etwas stärker abgewinkelt wird. Die normale Sesselkonformation erfährt hier somit eine halbseitige Abflachung[10].

* Vor der Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie, Lausanne, am 13. Mai 1970 vorgetragen.

[1] a) E. L. ELIEL, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill, New York, London 1962. b) N. L. ALLINGER und J. ALLINGER, *Structure of Organic Molecules*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (N. J.) 1965.

[2] G. BINSCH, in *Topics of Stereochemistry* (Herausgeber: E. L. ELIEL und N. L. ALLINGER), Band III, S. 97, Interscience, New York/London 1968.

[3] J. B. HENDRICKSON, *J. Amer. Chem. Soc. 83* (1961) 4537.

[4] a) F. A. BOVEY, E. W. ANDERSON, F. P. HOOD und R. L. KORNEGAY, *J. Chem. Physics 40* (1964) 3099. b) W. S. JOHNSON, V. J. BAUER, J. L. MARGRAVE, M. A. FRISCH, L. H. DREGER und W. N. HUBBARD, *J. Amer. Chem. Soc. 83* (1961) 606.

[5] a) M. DAVIS und O. HASSEL, *Acta Chem. Scand. 17* (1963) 1181. b) H. R. BUYS und H. J. GEISE, *Tetrahedron Letters (London) 1970*, 2991.

[6] a) D. L. ROBINSON und D. W. THEOBALD, *Quart. Rev. 21* (1967) 314. b) C. ALTONA und M. SUNDARALINGAM, *Tetrahedron 26* (1970) 925.

[7] C. SANDRIS und G. OURISSON, *Bull. Soc. Chim. France 1958*, 1524.

[8] B. WAEGELL und C. W. JEFFORD, *Bull. Soc. Chim. France 1964*, 844.

[9] J. G. DUROCHER und H. FAVRE, *Can. J. Chem. 42* (1964) 260.

[10] C. W. JEFFORD, A. BARETTA, J. FOURNIER und B. WAEGELL, *Helv. Chim. Acta 53* (1970) 1180.

Tabelle 1. Vicinale Kopplungskonstanten des zur Hydroxylgruppe geminalen Protons und berechnete geometrische Parameter gespannter Cyclohexanolderivate

Verbindung Nr.	Kopplungskonstante* $^3J_{aa}$ [Hz]	$^3J_{ae}$ [Hz]	Diederwinkel Φ_{aa}	Φ_{ae} experimentell (berechnet)	Abflachung γ (berechnet)	Valenzwinkel ϑ (berechnet)	Abstand d [Å] (berechnet)	Literatur
1	11,1	4,3	167° (163°	49° 53°)	46°	112°	2,52	20 10
2	10,0	5,5	158° (148°	44° 40°)	40°	114°	2,37	8, 21 10
3	9,5	6,5	155° (146°	39° 33°)	28°	114°	2,36	22 10
4	9,2	7,6	153° (144°	32° 30°)	32°	111°	2,03	10

* Die NMR-Spektren wurden bei 60 MHz in CCl_4 aufgenommen, lediglich **3** wurde in $CDCl_3$ vermessen. Die für **1** angegebenen berechneten geometrischen Parameter sind die des entsprechenden Kohlenwasserstoffes[20].

Unser Interesse galt vornehmlich den Fragen, inwieweit sich eine Zunahme dieser Abflachung durch eine fortschreitende Verkürzung der 1.5-Verbrückung bewirken ließ, welche Konsequenzen sich daraus für die Konformationen von Bicyclo(3.1.1)heptanolen ergeben, und welchen Einfluß die Reflexeffekte auf die Ringinversion ausüben.

Fortschreitende Abflachung

Als Modellverbindungen der fortschreitenden Verkürzung der 1.5-Verbrückung wurden Alkohole des in Abb. 3 gezeigten Typs gewählt[10]. Die Abweichung von der normalen Sesselform äußert sich hier in veränderten Diederwinkeln der 2.3- bzw. 3.4-ständigen Substituenten. Somit sind die Kopplungskonstanten des zur Hydroxylgruppe geminalen Protons mit seinen Nachbarn an C-2 und C-4 ein guter Anzeiger für die Abflachung.

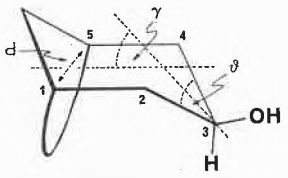


Abb. 3. Modellverbindungen zum Studium des inversen Reflexeffektes

Wegen der C_s-Symmetrie der Modellverbindungen tritt im Splitting erster Ordnung des 3ständigen Protons nur je eine axial-axiale ($^3J_{aa}$) und eine axial-äquatoriale Kopplungskonstante ($^3J_{ae}$) auf. Die Diederwinkel (Φ) wurden daraus nach einer von TEISSEIRE modifizierten Karplus-Gleichung bestimmt[11,12]. In die Tabelle 1 wurden zum Vergleich die von WAEGELL und FOURNIER[13] nach der Methode von WESTHEIMER[14] berechneten geometrischen Parameter aufgenommen. Wie die Werte der Tabelle 1 zeigen, bleibt der Valenzwinkel (ϑ) am C-Atom 3 mit 111° bis 114° praktisch konstant. Dagegen äußert sich die Abflachung sehr augenfällig in dem Winkel (γ) zwischen den Ebenen C-1, 2, 4, 5 und C-2, 3, 4. Die experimentellen und berechneten Diederwinkel zeigen eine befriedigende bis gute Übereinstimmung. Die Rechnung zeigt weiterhin, daß die halbseitige Abflachung des Cyclohexanringes mit einer Verkürzung des C1—C5-Abstandes (d) einhergeht.

Die Konformationen der Nopinole und Pinocamphole

Die äquatoriale Stellung der Hydroxylgruppe in den Cyclohexanolderivaten der Tabelle 1 ist gesichert und entspricht der Erwartung. Schwieriger ist es dagegen, die Konformationen für die Isomeren des α-Isonopinols (**4**), den Nopinolen (**5** bis **7**), und deren 2-Methylderivaten, den Pinocampholen (**8** bis **11**), vorherzusagen. Zum Teil waren ungeeignete Annahmen über deren Konformationen verantwortlich für falsche Konfigurationszuordnungen[15,16]. Durch die Hydroborierung des α-Pinens[17] und die Reduktion der den Alkoholen zugrunde liegenden Ketone durch komplexe Metallhydride[11,18,19]

[11] P. TEISSEIRE, A. GALFRÉ, M. PLATTIER und B. CORBIER, *Recherches (Paris) 15* (1966) 52.

[12] M. KARPLUS, *J. Chem. Physics 30* (1959) 11. M. KARPLUS, *J. Amer. Chem. Soc. 85* (1963) 2870.

[13] a) J. FOURNIER, Dissertation, Université d'Aix-Marseille (Frankreich) 1970. b) J. FOURNIER und B. WAEGELL, *Tetrahedron 26* (1970) 3195.

[14] F. H. WESTHEIMER, in M. S. NEWMAN, *Steric Effects in Organic Chemistry*, Kapitel 12, S. 523, John Wiley & Sons, New York/London 1963.

[15] A. K. BOSE, *J. Org. Chem. 20* (1955) 1003.

[16] W. HÜCKEL und D. S. NAG, *Liebigs Ann. Chem. 645* (1961) 101.

[17] G. ZWEIFEL und H. C. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 393.

[18] A. J. BARETTA, C. W. JEFFORD und B. WAEGELL, *Bull. Soc. Chim. France 1970*, im Druck.

[19] W. HÜCKEL und D. HOLZWARTH, *Liebigs Ann. Chem. 697* (1966) 69.

[20] F. A. L. ANET, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 1053.

[21] a) C. W. JEFFORD, S. N. MAHAJAN, J. WASLYN und B. WAEGELL, *J. Amer. Chem. Soc. 87* (1965) 2183. b) C. W. JEFFORD, D. T. HILL und J. GUNSHER, *ebenda 89* (1967) 6881. c) C. W. JEFFORD, J. GUNSHER und B. WAEGELL, *Tetrahedron Letters (London) 1965*, 2333.

sind die Konfigurationen dieser Verbindungsklassen heute gesichert.

Bevor nun die Konformationen der Nopinole und Pinocamphole besprochen werden, die nicht zuletzt im Hinblick auf die Solvolysereaktionen der Tosylate und Brosylate[19, 23, 24] Interesse besitzen, sei auf eine Nomenklaturfrage eingegangen. Das mittlere C-Atom der Isopropylidengruppe des Pinangerüstes trägt nach der IUPAC-Nomenklatur die Nummer 6. Wenn wir hier von verbrückten Cyclohexanderivaten sprechen, soll dieses Atom C-6 zum Cyclohexanring gehören. Damit bleibt die Bezeichnung Sessel- bzw. Bootform weiterhin anwendbar (Abb. 4). α und β bezeichnen die Orientierungen der Substituenten (Abb. 4).

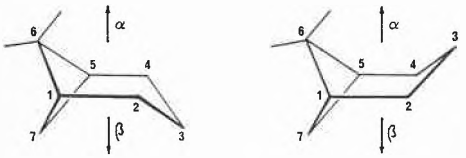


Abb. 4. Definition von Sesselform (A) und Bootform (B)

Durch die halbseitige Abflachung des Bicyclo(3.1.1)heptangerüstes, die sich in allen Derivaten wiederfindet, wird der Unterschied zwischen axialen und äquatorialen Positionen an den Atomen C-2, C-3, und C-4 mehr oder weniger nivelliert. Aus diesem Grunde bezeichnet man die entsprechenden Stellungen besser als pseudoaxial bzw. pseudoäquatorial.

Im Bicyclo(3.1.1)heptangerüst sind die C-Atome 1, 2, 4, 5, 6 und 7 praktisch festgelegt. Die Frage nach der Konformation der Derivate bezieht sich also in erster Linie auf das C-Atom 3. In Tabelle 2 sind die Konformationen der Nopinole (**4** bis **7**) und Pinocamphole (**8** bis **11**) zusammengestellt, wie sie sich aus den NMR-Spektren ergeben. Die Daten der Pinocamphole stammen von TEISSEIRE, GALFRÉ, PLATTIER und CORBIER[11, 25] und wurden zum Vergleich mit aufgenommen. Die Angaben beruhen wiederum auf der Analyse des Splittings des zur Hydroxylgruppe geminalen Protons.

[22] N. A. LEBEL und R. J. MAXWELL, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 2307.

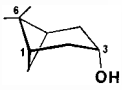
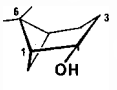
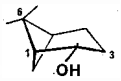
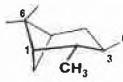
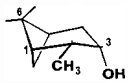
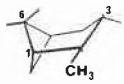
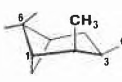
[23] E. C. FRIEDRICH und S. WINSTEIN, *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 2721.

[24] P. v. R. SCHLEYER, W. E. WATTS und C. CUPAS, *J. Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 2723.

[25] P. TEISSEIRE, A. GALFRÉ, M. PLATTIER und B. CORBIER, *Recherches (Paris) 16* (1967) 59.

* Vg. [18].
** [11, 25].
*** in CCl_4/TMS intern bei 60 MHz.
**** in $CDCl_3$/TMS intern bei 100 MHz.

Tabelle 2. Konformationen der Nopinole* und Pinocamphole** sowie die Kopplungskonstanten des zur OH-Gruppe geminalen Protons

α-Isonopinol **4** s. Tabelle 1	*Splitting* des $H_{3\beta}$-Signals: Triplett eines Tripletts bei $\delta = 4{,}25$ ppm*** *Konformation:* abgeflachte Sesselform mit pseudoäquatorialer Hydroxylgruppe
 **5** β-Isonopinol	*Splitting* des $H_{3\alpha}$-Signals: Triplett durch $J_{H1,H3}$ bzw. $J_{H5,H3}$ (1,5 Hz) verbreitert bei $\delta = 4{,}18$ ppm*** *Kopplungskonstanten und Diederwinkel:* $H_{2\alpha}, H_{3\alpha}$: 7,8 Hz, 30°; $H_{2\beta}, H_{3\alpha}$: 0,0 Hz, 90°; $H_{4\alpha}, H_{3\alpha}$: 7,8 Hz, 30°; $H_{4\beta}, H_{3\alpha}$: 0,0 Hz, 90° *Konformation:* abgeflachte Sesselform mit pseudoaxialer Hydroxylgruppe
 **6** α-Nopinol	*Splitting* des $H_{2\beta}$-Signals: Triplett eines Dubletts bei $\delta = 4{,}20$ ppm*** *Kopplungskonstanten und Diederwinkel:* $H_1, H_{2\beta}$: 3 Hz, 60°; $H_{3\beta}, H_{2\beta}$: 9 Hz, 20°; $H_{3\alpha}, H_{2\beta}$: 3 Hz, 140° *Konformation:* stark abgeflachte Bootform mit pseudoäquatorialer Hydroxylgruppe
 **7** β-Nopinol	*Splitting* des $H_{2\alpha}$-Signals: verbreitetes Triplett bei $\delta = 4{,}08$ ppm*** *Kopplungskonstanten und Diederwinkel:* $H_1, H_{2\alpha}$: 2 Hz, 70°; $H_{3\beta}, H_{2\alpha}$: 7 Hz, 155°; $H_{3\alpha}, H_{2\alpha}$: 7 Hz, 35° *Konformation:* abgeflachte Sesselform mit pseudoäquatorialer Hydroxylgruppe
 **8** Pinocamphol	*Splitting* des $H_{3\beta}$-Signals: Triplett eines Dubletts bei $\delta = 3{,}67$ ppm**** *Kopplungskonstanten und Diederwinkel:* $H_{3\beta}, H_{2\alpha}$: 7,5 Hz, 144°; $H_{3\beta}, H_{4\alpha}$: 7,5 Hz, 144°; $H_{3\beta}, H_{4\beta}$: 9,0 Hz, 24° *Konformation:* Sesselform mit pseudoäquatorialer Hydroxyl- und Methylgruppe
 **9** Neopinocamphol	*Splitting* des $H_{3\alpha}$-Signals: Triplett bei $\delta = 4{,}07$ ppm**** *Kopplungskonstanten und Diederwinkel:* $H_{3\alpha}, H_{2\alpha}$: 0,0 Hz, 90°; $H_{3\alpha}, H_{4\alpha}$: 0,0 Hz, 90°; $H_{3\alpha}, H_{4\beta}$: 7,5 Hz, 30° *Konformation:* Sesselform mit pseudoaxialer Hydroxyl- und pseudoäquatorialer Methylgruppe
 **10** Isopinocamphol	*Splitting* des $H_{3\alpha}$-Signals: Triplett eines Dubletts bei $\delta = 4{,}07$ ppm**** *Kopplungskonstanten und Diederwinkel:* $H_{3\alpha}, H_{2\beta}$: 5,25 Hz, 135°; $H_{3\alpha}, H_{4\beta}$: 5,25 Hz, 135°; $H_{3\alpha}, H_{4\alpha}$: 9,5 Hz, 15° *Konformation:* Bootform mit pseudoäquatorialer Hydroxyl- und Methylgruppe
 **11** Neoisopinocamphol	*Splitting* des $H_{3\beta}$-Signals: Dublett eines Tripletts bei $\delta = 4{,}41$ ppm**** *Kopplungskonstanten und Diederwinkel:* $H_{3\beta}, H_{2\beta}$: 10 Hz, 10°; $H_{3\beta}, H_{4\beta}$: 10 Hz, 10°; $H_{3\beta}, H_{4\alpha}$: 5 Hz, 130° *Konformation:* Sehr stark abgeflachte Sesselform mit pseudoäquatorialer Hydroxyl- und pseudoaxialer Methylgruppe

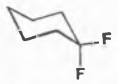
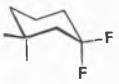
Der vorstehenden Aufstellung ist zu entnehmen, daß die Bootform in Kauf genommen wird, wenn dadurch eine 2α-ständige Methyl- oder Hydroxylgruppe der Isopropylidengruppe ausweichen kann (vgl. **6** und **10**). Dieser Effekt wird durch die 3α-ständige Hydroxylgruppe im Neoisopinocamphol (**11**) gerade kompensiert. Tatsächlich kommt **11** der Halbsesselform mit weitgehend eingeebneten C-Atomen 1, 2, 3, 4, 5 bereits sehr nahe.

Für keine der Verbindungen **4** bis **11** gibt es bisher Anzeichen, daß Konformerengemische von Sessel- und Bootform vorliegen. Insbesondere ändern sich die NMR-Spektren der Acetate von **4**, **5** und **6** im Bereich von $-60°$ bis $+125°$ nicht[18].

Der Inversionsprozeß

Während über die Inversion im Bicyclo(3.1.1)heptangerüst noch wenig bekannt ist, ließ sich durch F^{19}-NMR-Studien zeigen, daß der Umklappvorgang in monozyklischen Cyclohexanderivaten durch die reflexbedingte Abflachung beschleunigt wird[26]. Wie Tabelle 3 zeigt, ist die freie Aktivierungsenthalpie für die Ringinversion des 1.1-Difluor-3.3.5.5-tetramethylcyclohexans (**14**) um rund 1 kcal/Mol kleiner als diejenige des 1.1-Difluorcyclohexans (**12**)[26, 27]. Sinnfällig äußert sich der Einfluß des Reflexeffektes auf die Inversionsgeschwindigkeit darin, daß die F^{19}-NMR-Signale von **14** erst bei einer gut 50° tieferen Temperatur koaleszieren als diejenigen von **12**. Andererseits zeigt die Aufstellung, daß die zwei Methylgruppen des 1.1-Difluor-3.3-dimethylcyclohexans (**13**) noch nicht zu einer merklichen Abflachung des Moleküls führen. Ganz entsprechend verhalten sich 1.1-Dimethylcyclohexan und 1.1.3.3-Tetramethylclyclohexan[28].

Tabelle 3. Einfluß des Reflexeffektes auf die Ringinversion geminal difluorierter Cyclohexanderivate

Verbindung	Koaleszenztemperatur [°K]	Aktivierungsparameter [kcal/Mol] E_a	$\Delta G^{\neq}$	$\Delta H^{\neq}$	Literatur
12 	227	10,9	9,7	10,4	[27]
13 	223	11,0	9,4	10,4	[26]
14	175	10,0	8,3	9,7	[26]

Schluß

Die vorgetragene kleine Übersicht hat gezeigt, daß sich das Konzept der halbseitigen Abflachung in mancherlei Hinsicht als recht nützlich erwiesen hat. Viele der Befunde sind in fruchtbarer Zusammenarbeit zwischen uns und Professor B. WAEGELL (Marseille) sowie K.C. RAMEY (Philadelphia) erarbeitet worden. Unsere weiteren Studien gelten dem Solvolyseverhalten von Bicyclo(3.1.1)heptyl-arylsulfonaten und dem Inversionsprozeß fluorierter verbrückter Bizyklen.

[26] C.W. JEFFORD, D.T. HILL und K.C. RAMEY, *Helv. Chim. Acta 53* (1970) 1184.

[27] S.L. SPASSOV, D.L. GRIFFITHS, E.S. GLAZER, K. NAGARAJAN und J.D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 88.

[28] H. FRIEBOLIN, H.G. SCHMID, S. KABUSS und W. FAIST, *Org. Mag Res. 1* (1969) 147.

*Anwendung von Computern bei der Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit Hilfe spektroskopischer Methoden**

Von F. ERNI und J.T. CLERC

Laboratorium für Organische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

Summary

A system for computer-aided identification of organic compounds by means of spectroscopic methods is described. The unkonwn spectra are compared with a library of reference spectra. A highly flexible software automatically selects the appropriate search strategy and directs the updating of the library, thereby ensuring continous adaption to varying needs.

Einleitung

Mit der zunehmenden Bedeutung der spektroskopischen Methoden, im besondern der Massen-, Infrarot-, Kernresonanz- und UV-Spektroskopie für die Strukturaufklärung organischer Verbindungen[1], ist auch der Bedarf nach leicht zugänglichen Referenzdaten angestiegen. Bei der heute allgemein üblichen weitgehend empirischen Interpretation der Spektren wird meist so vorgegangen, daß aufgrund spektroskopischer und chemischer Evidenz (und nicht zuletzt auch aufgrund der chemischen Intuition) eine vorläufige Struktur postuliert

* Eingegangen am 17. September 1970.

[1] R.H. SILVERSTEIN und G.C. BASSLER, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York/London 1963.

wird. Dieser Strukturvorschlag wird nun daraufhin überprüft, ob er mit den experimentellen Befunden vereinbar ist. Bestehen keine Widersprüche, so wird die vorgeschlagene Struktur der Verbindung definitiv zugeordnet. Für die Überprüfung der Strukturvorschläge sind grundsätzlich zwei verschiedene Kategorien von Referenzdaten notwendig:

a) Spektren von Verbindungen mit ähnlicher Struktur
b) Struktur von Verbindungen mit ähnlichen spektralen Daten

Die heute zugänglichen Spektrensammlungen[2,3,4] sind so organisiert, daß Referenzspektren von Verbindungen mit ähnlicher Struktur relativ leicht über Formelregister, Namenregister und eventuell auch über Stoffklassenregister zugänglich sind. Allerdings sind Kombinationen von zwei und mehr Suchkriterien ohne die Hilfsmittel der elektronischen Datenverarbeitung nur mit prohibitiv hohem Zeitaufwand zu verarbeiten.

Das Auffinden von Strukturen von Verbindungen, deren spektrale Daten denen der unbekannten Verbindungen ähnlich sind, ist wesentlich schwieriger. Dafür sind mehrere Gründe maßgebend. Einerseits ist es heute noch kaum möglich, spektrale Daten so übersichtlich und logisch zu kategorisieren und in einem Katalog zu ordnen, wie dies z. B. für Bruttoformeln oder Stoffklassen möglich ist. Im weiteren ist der Informationsgehalt eines einfachen spektroskopischen Merkmals meist so gering, daß nur Kombinationen aus mehreren einfachen Merkmalen brauchbare Suchkriterien bilden. Schließlich kann die Signifikanz eines spektralen Merkmals nur im Zusammenhang mit der postulierten Struktur abgeschätzt werden, so daß die Auswahl der Merkmalkombinationen notwendigerweise voreingenommen ist.

Dementsprechend wird im allgemeinen vom Suchen von Referenzverbindungen mit ähnlichen spektralen Daten abgesehen, obwohl damit auf wertvolle Information verzichtet wird. Eine Lösung des gestellten Problems ist zwar meist trotzdem möglich, jedoch mit wesentlich größerem Aufwand verbunden.

Die heute zur Verfügung stehenden elektronischen Datenverarbeitungsanlagen erlauben es, spektrale Daten von Referenzverbindungen so zu speichern, daß das weitgehend automatische Finden von Referenzen mit gegebenen spektralen Eigenschaften mit vertretbarem Aufwand möglich wird. Voraussetzung dazu ist allerdings, daß die Verschlüsselung der spektralen Daten, die Organisation ihrer Speicherung sowie die Suchstrategie für diesen Anwendungsbereich optimalisiert wird. Eine Speicherung der gesamten Information, die im Kurvenzug eines analog registrierten Spektrums enthalten ist, kann aus wirtschaftlichen Erwägungen nicht in Betracht gezogen werden, wie dies die folgende Überschlagsrechnung zeigt.

Der Informationsgehalt eines Infrarotspektrums ergibt sich bei einer Auflösung der Wellenlängenskala von etwa 1 : 4000 und einem dynamischen Bereich der Intensitätswerte von 1 : 250 (1 : 2^8) zu rund 32000 Bit. Für die übrigen Spektren liegt der Speicherbedarf in der gleichen Größenordnung. Damit ergäbe sich für eine voll dokumentierte Referenzverbindung (4 Spektren, Struktur, Name, Quelle usw.) ein Speicherbedarf von mindestens 150000 Bit. Das neue Rechenzentrum der ETH Zürich verfügt mit einem Doppelsystem CDC 6400/6500 und einem Zusatzkernspeicher (Extended Core Storage) über etwa 630K Worte Kernspeicher zu 60 Bit. Darin ließen sich theoretisch also rund 250 Referenzverbindungen unterbringen, eine für die Praxis völlig ungenügende Zahl. Auch die Speicherung auf einem Plattenspeicher führt zu unsinnigen Größenordnungen. Am ehesten realisierbar wäre die Speicherung auf Magnetbändern. Dabei wird aber die Zugriffszeit und damit die Verarbeitungszeit untragbar groß. Dementsprechend muß aus praktischen Gründen zum vornherein auf einen beträchtlichen Teil der spektroskopischen Information verzichtet werden. Naturgemäß wird man vor allem jene Merkmale berücksichtigen, die chemisch und spektroskopisch die höchste Aussagekraft aufweisen. Welche Merkmale das sind, ist nicht in jedem Fall sofort offensichtlich. Ihre Auswahl soll vorteilhaft durch Personen mit großer Erfahrung in der Anwendung spektroskopischer Methoden in der Strukturaufklärung organischer Verbindungen erfolgen, da die Brauchbarkeit einer Referenzsammlung, wie sie hier vorgeschlagen wird, in hohem Maße von der richtigen Auswahl dieser Merkmale abhängt. Sie müssen so ausgewählt werden, daß zwar möglichst alle gewünschten Verbindungen, aber möglichst nur diese gefunden werden. Im weiteren sind auch Suchmethodik sowie die Art

[2] *Catalog of Mass Spectral Data, Manufacturing Chemists Association*, Research Project, Carnegie Institute of Technology, Pittsburg (Pa.);
Selected Mass Spectral Data, American Petroleum Institute, Research Project 44, Carnegie Institute of Technology, Pittsburg (PA);
ASTAM *Index of Mass Spectral Data*, Heyden & Son Limited, London;
A. CORNU und R. MASSOT, *Campilation of Mass Spectral Data*, Heyden & Son Limited, London 1966;
E. STENHAGEN und S. ABRAHAMSON, *Atlas of Mass Spectral Data*, John Wiley, New York 1969.

[3] NMR *Spectra Catalog*, herausgegeben von Varian Associates, Palo Alto, Band 1 1962, Band 2 1963;
F. BOVEY, NMR *Data Tables of Organic Compounds*, Band 1, Interscience/Wiley & Sons, New York/London/Sydney 1868;
W. BRÜGEL, *Kernresonanzspektren und chemische Kostitution*, Band 1: *Die spektralen Kernresonanzparameter von Verbindungen mit analysiertem Spektrum*, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1968;
M. G. HOWELL, A. S. KENDE und J. S. WEBB, *Formula Index to* NMR *Literature Data*, Plenum Press, New York, Band 1 1965, Band 2 1966;
Stadtler NMR *Reference Spectra*, Heyden & Son Ltd., Spectrum House, Alderton Crescent, London;
H. A. SZYMANSKY und R. F. YELIN, NMR *Band Handbook*, IFI/Plenum Press, New York 1968.

[4] *Dokumentation der Molekülspektroskopie* (DMS-*Kartei*), Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie, Dortmund, Verlag Chemie GmbH, Weinheim;
American Society for Testing Materials, Wyandotte Punched Card Index to Infrared Absorption Spectra, ASTM, Philadelphia;
Sadtler Standard Spectra, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia.

der Codierung von grundsätzlicher Bedeutung, da der zeitliche Aufwand und damit auch die Wirtschaftlichkeit weitgehend durch sie bestimmt wird.

Ein sinnvolles System zum automatischen Auffinden von Referenzen für die Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit Hilfe von spektroskopischen Methoden muß den im folgenden zusammengestellten und kurz diskutierten Anforderungen genügen.

Limitierte Zielsetzung

Die Maschine soll und kann den Menschen nicht ersetzen; sie kann ihn jedoch ergänzen, indem sie ihm jene Arbeiten abnimmt, die sie aufgrund ihres logischen Aufbaues besser und schneller erledigen kann. Die Maschine verfügt über eine große Speicherkapazität, sie ist zuverlässig, rasch und unvoreingenommen; andererseits verfügt sie nur über geringe Fähigkeiten zur Zeichenerkennung (Pattern Recognition) und über keinerlei Phantasie und Intuition. Dementsprechend wird keine eindeutige Identifikation erwartet, sondern lediglich Typenvorschläge und Modellverbindungen. Die letzten, komplexen Entscheidungen müssen dem Menschen vorbehalten bleiben.

Benützerfreundlichkeit

Datenein- und -ausgabe sollen in einer Form erfolgen, die dem Chemiker und seiner Denkweise angepaßt ist. Das Format der Input-Daten soll eine einfache Kontrolle auf Fehler erlauben, also möglichst einfach, klar und übersichtlich sein. Selbstverständlich werden auch die Resultate in übersichtlicher und gefälliger Form dargestellt.

Anpassungsfähigkeit

Das System soll ohne grundlegende Änderung den Bedürfnissen verschiedenster Benützerkreise angepaßt werden können. Die zu einer solchen Anpassung notwendigen Informationen liefert es selbst, indem es beispielsweise angibt, welche Verbindungen bzw. Verbindungstypen am häufigsten verlangt wurden und welche Merkmale am häufigsten zur Entscheidung wesentlich beitrugen.

Erweiterungsfähigkeit

Es soll ohne wesentlichen Aufwand möglich sein, neue Merkmale hinzuzufügen oder einzelne Merkmale bei Bedarf zusammenzulegen oder weiter aufzuspalten. Ebenso muß die Möglichkeit bestehen, Referenzverbindungen ohne weiteres hinzuzufügen oder wegzulassen.

Wirtschaftlichkeit

Um die Computerbelegung möglichst niedrig zu halten, muß die Speicherorganisation dem verwendeten Computertyp und die Suchstrategie dem jeweiligen Problem angepaßt sein. Von den in der Datenbank vorhandenen relevanten Verbindungen sollen jeweils möglichst alle gefunden werden (Recall hoch). Gleichzeitig soll der Anteil der nicht relevanten Referenzen klein bleiben (Präzision hoch). Auf besonders aufwendige periphere Geräte (Display-Systeme usw.) soll verzichtet werden können.

Beschreibung des Systems

Ein System, das den zusammengestellten Anforderungen weitgehend entspricht, befindet sich am Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich im Aufbau. Sein prinzipieller Aufbau soll im folgenden eingehend beschrieben werden.

Aus der Menge aller spektroskopischen Merkmale werden jene ausgewählt, von denen man annimmt, daß sie für das automatische Auffinden von Referenzverbindungen besonders geeignet sind. Diese Auswahl ist notwendigerweise subjektiv und wird dementsprechend je nach den erhaltenen Resultaten modifiziert werden müssen. Jedem der ausgewählten Merkmale wird nun eine Variable zugeordnet, deren Wert nur dann von Null verschieden ist, wenn die betrachtete Verbindung das entsprechende Merkmal aufweist. Der Wert aller dieser Variablen für eine gegebene Verbindung nennt man die Signatur dieser Verbindungen; die Signaturen aller Referenzverbindungen sind zusammen mit weiteren nützlichen Zusatzinformationen (Struktur, Name, Bruttoformel, Herkunft, Reinheit usw.) in einer Datenbank gespeichert. Soll nun zu einer unbekannten Verbindung mit gegebenen spektralen Eigenschaften eine Referenzverbindung gefunden werden, so werden die Signaturelemente der Unbekannten mit jenen in der Datenbank verglichen. Jene Verbindungen, deren Signaturen am besten mit der Signatur der unbekannten Verbindung übereinstimmen, sind die gesuchten Referenzen.

Kritisch für das Funktionieren des Systems ist die Bewertung des Übereinstimmungsgrades zweier Signaturelemente. Die hierzu verwendeten Kriterien sind im folgenden beschrieben.

Der Vergleich zweier Signaturelemente kann zu vier verschiedenen Resultaten führen, deren Bedeutung für den Grad der Übereinstimmung unterschiedlich ist:

1. Unbekannte und Referenz weisen beide das entsprechende Merkmal auf: «positive» Übereinstimmung.
2. Bei beiden Verbindungen fehlt das entsprechende Merkmal: «negative» Übereinstimmung.
3. Die Referenz weist ein bei der Unbekannten nicht vorhandenes Merkmal auf.
4. Das bei der Unbekannten vorhandene Merkmal fehlt in der Referenz.

Diesen vier möglichen Resultaten eines elementaren Vergleichs werden nun vier verschiedene Werte zuge-

ordnet, die den Grad der Übereinstimmung quantitativ beschreiben. Dem Fall 1 («positive» Übereinstimmung) kommt dabei der höchste, den Fällen 2 und 3 geringere, dem Fall 4 schließlich der kleinste Wert zu. Im Prinzip könnte nun der Übereinstimmungsgrad zweier Signaturen durch die Summe der den Resultaten der elementaren Vergleiche zugeordneten Werte beschrieben werden. Dem höchsten Wert dieser Summe entspricht die beste Übereinstimmung.

Da aber die einzelnen Elemente einer Signatur spektralen Merkmalen von unterschiedlicher Bedeutung entsprechen, ist es naheliegend, dieses einfache Übereinstimmungsmaß durch Berücksichtigung dieser Unterschiede weiter zu verbessern.

Im hier beschriebenen System geschieht dies durch zweimalige Gewichtung. Ein erster Gewichtsfaktor soll die spektrale Signifikanz des entsprechenden Merkmals berücksichtigen. Seine Werte werden aufgrund der Erfahrung bei der Interpretation von Spektren willkürlich festgelegt.

Ein zweiter Satz von Wägefaktoren berücksichtigt den statistischen Informationsgehalt der Datenbank für das betreffende Merkmal, indem das Resultat eines Elementarvergleichs um so höher bewertet wird, je seltener das entsprechende Merkmal in der Datenbank auftritt. Die Werte für diese Gewichtsfaktoren werden vom System aufgrund der jeweiligen Zusammensetzung der Datenbank selbst errechnet und sind dem Benützer nicht zugänglich. In der Praxis ist allerdings die saubere Trennung von spektraler und statistischer Signifikanz einstweilen kaum möglich. Die Auftrennung der Bewertungsgrößen in je einen vom Benützer und vom System unterhaltenen Anteil erscheint uns jedoch aus praktischen Gründen erwünscht.

Würden in dieser Weise alle einander entsprechenden Merkmale verglichen, so ergäbe dies schon bei einem bescheidenen Umfang der Datenbank unverantwortbar hohe Rechenzeiten. Dementsprechend ist auch die Suchstrategie so ausgelegt, daß mit minimalem Aufwand ein brauchbares Resultat erreicht wird.

Aus der Signatur der unbekannten Verbindung und den beiden Gewichtungssätzen kann das System selbständig jene Reihenfolge der einzelnen Elemente der Signatur erstellen, die im Übereinstimmungsfall den raschesten Anstieg der Übereinstimmungssumme ergibt. Der Vergleich der einzelnen Merkmale erfolgt nun in dieser Reihenfolge. Nach jedem Elementarvergleich wird der aktuelle Stand der Übereinstimmungssumme mit dem zu diesem Zeitpunkt im Maximum erreichbaren Wert verglichen. Bleibt der tatsächlich erreichte Wert zu weit hinter dem Maximum zurück, so wird der Vergleich der beiden Signaturen als erfolglos abgebrochen. Damit kann erreicht werden, daß eklatante Unterschiede schon sehr früh erkannt werden und daß keine Rechenzeit an hoffnungslose Fälle vergeudet wird.

Die für das Durchsuchen der Datenbank notwendige Rechenzeit wird in hohem Maße auch durch die Größe der Datenbank bestimmt; diese ist im wesentlichen durch die Anzahl der Signaturen und durch deren Länge gegeben. Dies zwingt zu einer Limitierung der Anzahl der in der Sammlung aufzunehmenden Verbindungen. Will man dennoch brauchbare Resultate erzielen, so muß der Auswahl dieser Verbindungen besondere Beachtung geschenkt werden.

Im Idealfall soll die Zusammensetzung der Datenbank bezüglich der darin vertretenen Verbindungstypen den Interessenbereich der Benützer möglichst getreu widerspiegeln. Jene Stoffklassen, die von den Benützern intensiv bearbeitet werden, sollen mit einer großen Anzahl auch spezieller Fälle in der Sammlung vertreten sein. Von den seltener vorkommenden Stoffklassen genügen einige typische Beispiele.

Das System kann nun selbständig die notwendigen Informationen darüber liefern, ob die getroffene Auswahl den Anforderungen aus dem Benützerkreis entspricht. Dazu wird eine Statistik darüber erstellt, welche Verbindungen besonders häufig und welche selten oder nie als Referenzen ausgewählt wurden. Solche selten oder nie ausgewählte Verbindungen sind entweder falsch codiert oder gehören zu seltenen Stoffklassen. Sie können bis auf einige typische Vertreter weggelassen werden, ohne daß die Leistungsfähigkeit des Systems leidet. Sie sollen durch Vertreter jener Stoffklassen ersetzt werden, die überdurchschnittlich oft als Referenzen ausgewählt wurden.

Durch diese periodische Korrektur der Zusammensetzung der Datenbank ist eine laufende Anpassung auch an wechselnde Bedürfnisse der Benützer gewährleistet, ohne daß die Größe der Datenbank und damit der Rechenaufwand ohne Grenzen ansteigt.

Die optimale Größe der Datenbank hängt von der Breite des Interessenbereichs der Benützer ab. Aufgrund der Erfahrungen mit anderen Datensammlungen[4] glauben wir, daß auch bei einem universellen Interessenbereich nicht mehr als 20000 Verbindungen notwendig sein werden. Bei sehr schmalen Interessenbereichen kann auch die Erstellung mehrerer, sich teilweise überlappender Datenbanken in Betracht gezogen werden.

Ob aus der Fülle aller denkbaren spektralen Merkmale eine gute Auswahl getroffen wurde, läßt sich dadurch überprüfen, daß man durch das System eine Statistik darüber führen läßt, wie oft jedes Merkmal am Entscheidungsprozeß beteiligt war. Von Zeit zu Zeit wird diese Statistik abgefragt. Je nach dem Resultat wird man dann einzelne Merkmale feiner aufspalten bzw. mehrere Merkmale in ein einziges zusammenfassen. Gegebenenfalls können auch die Werte der die spektrale Bedeutung berücksichtigenden Wägefaktoren geändert werden.

Die mit Hilfe der beiden erwähnten Statistiken erhaltenen Bewertungen für die Auswahl der in die Sammlung aufgenommenen Verbindungen einerseits und der zur Beschreibung ihrer spektralen Eigenschaften verwendeten Merkmale andererseits sind aber nicht unabhängig voneinander, sondern beeinflussen sich gegen-

seitig in nicht leicht durchschaubarer Weise. Wir glauben jedoch, daß auch hier die Auftrennung in diese beiden Anteile praktische Vorteile bietet.

Resultate

Erste praktische Versuche mit dem am organisch-chemischen Laboratorium der ETH Zürich im Aufbau befindlichen System haben ermutigende Resultate gezeigt.

In der gegenwärtigen ersten Versuchsphase wurde vor allem auf Übersichtlichkeit und Transparenz der Programmierung Wert gelegt. Daher sind die Programme größtenteils in Fortran IV geschrieben worden, was naturgemäß zu einer geringen Effizienz und damit zu relativ hohen Rechenzeiten führt. In einer späteren Phase ist es vorgesehen, die ausgetesteten Programme zu optimieren, indem wesentliche Teile in eine niederere Programmiersprache übertragen werden. Dementsprechend wird die Effizienz noch weiter ansteigen. Alle im folgenden gemachten Angaben über Rechenzeiten beziehen sich auf die Ausführung der Programme auf einer Rechenanlage CDC 6500.

Zum jetzigen Zeitpunkt enthält die Sammlung erst etwa 900 Verbindungen*, von denen nur die Protonenresonanzspektren codiert sind. Als zusätzliche Information sind noch Quelle, Summenformel sowie die nach WISWESSER[5] codierte Struktur vorhanden. Die Codierung der Massenspektren sowie der IR-Spektren ist im Gange. Der Aufbau der Datenbank wurde mit den Protonenresonanzspektren begonnen, da hier der Feinstruktur der Signale wegen mit den größten Codierungsschwierigkeiten zu rechnen war.

Die Vorversuche haben jedoch gezeigt, daß es vollauf genügt, zwischen scharfen Singletts einerseits und mehrfach aufgespaltenen oder breiten Signalen andererseits zu unterscheiden.

Eine feinere Unterteilung der Signaltypen (Singlett, Dublett, Triplett, Quartett, höheres Multiplett, breites Signal) führt zu keiner wesentlichen Änderung in Präzision und Recall. Die Rechenzeit für das Vergleichen der Signaturen stieg hingegen von etwa 21,5 sec auf etwa 50,5 sec pro 10000 Spektren an. Zur Codierung der Signallage ist der Bereich angegeben worden, in den der Schwerpunkt des Signals fällt. Die Grenzen dieser Bereiche wurden empirisch so festgelegt, daß Recall und Präzision möglichst hoch lagen. Die Bereichsgrenzen sowie die Belegung der einzelnen Bereiche sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die verwendeten Gewichte zur Bewertung der spektralen Signifikanz sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Es handelt sich dabei um vorläufige Werte, die noch weiter verbessert werden sollen.

* Die Spektren entstammen dem NMR *Spectra Catalog*[3] von BHACCA *et al.* sowie der Sammlung von Übungsbeispielen zur Vorlesung über Instrumentalanalyse am organisch-chemischen Laboratorium der ETH Zürich.

[5] E.G. SMITH, *The Wiswesser Line-formula Chemical Notation*, McGraw-Hill, 1968.

Tabelle 1. Codierung von NMR-Spektren. Bereichsgrenzen und Belegung der Bereiche

Such 24 Version Juni 1970

Nr.	Statistik Bereich ppm	Versuch 7/4 Anzahl Merkmale S	M	Signal
1	−1,00 – 1,05	35	123	149
2	1,00 – 1,55	88	240	303
3	1,50 – 2,05	80	210	272
4	2,00 – 2,55	172	199	343
5	2,50 – 3,05	72	162	223
6	3,00 – 3,55	66	129	192
7	3,50 – 4,05	139	163	290
8	4,00 – 5,05	68	214	273
9	5,00 – 6,05	59	179	230
10	6,00 – 6,95	63	239	289
11	6,90 – 7,65	77	354	423
12	7,60 – 8,05	21	163	183
13	8,00 – 9,05	27	101	123
14	9,00 –10,05	19	28	47
15	10,00 –12,05	24	19	43
16	12,00 –16,00	11	11	22

S: Singlett
M: Multiplett
Signal: Singlett und/oder Multiplett

Durch vorzeitigen Abbruch des Vergleichsprozesses bei schlechter Übereinstimmung zweier Signaturen kann die Effizienz des Systems stark verbessert werden. Der Abbruch erfolgt, wie weiter oben beschrieben, wenn die Übereinstimmungssumme unter einem gewissen Prozentsatz des bei völliger Übereinstimmung erreichbaren Wertes sinkt; die ersten paar Vergleiche (im hier beschriebenen System z.B. die ersten 5) werden aber in jedem Fall durchgeführt. Eine Erhöhung des Schwellenwertes bewirkt eine deutliche Verminderung der benötigten Rechenzeit. Die Zusammensetzung und die Rangfolge der ersten 20 gefundenen Referenzen änderte sich dabei nicht, so lange die Schwelle weniger als 60% des jeweils maximal erreichbaren Wertes betrug. Den Zusammenhang zwischen Rechenzeit, Anzahl wiederaufgefundener Referenzverbindungen, Anteil vorzeitig abgebrochener Vergleiche einerseits und der Schwellenhöhe andererseits zeigt Abb. 1.

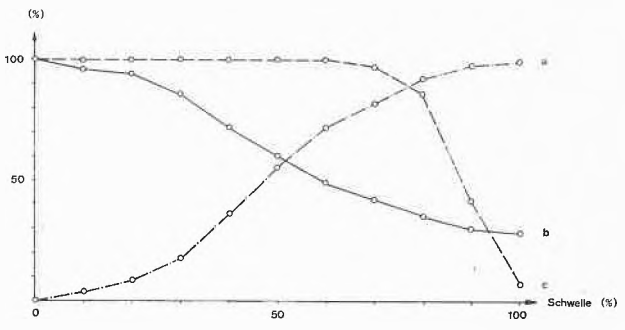


Abb. 1. Einfluß der Schwellenhöhe für vorzeitigen Abbruch des Vergleichsvorgangs. a) Anteil vorzeitig abgebrochener Vergleiche, b) Rechenzeit in Prozent des Maximalwertes, c) Wiederaufgefundene Referenzverbindungen in Prozent des Maximalwertes

Tabelle 2. Codierung von NMR-Spektren. Gewichtung der spektralen Signifikanz

Such 24 Version Juni 1970
Versuch 7/4

Nr.	Bereich	Positives Übereinstimmen			Negatives Übereinstimmen			Merkmal nur bei Referenz		
	ppm	S	M	Signal	S	M	Signal	S	M	Signal
1	−1,00 – 1,05	32	19	140	27	20	90	12	8	40
2	1,00 – 1,55	32	19	90	33	28	120	12	8	40
3	1,50 – 2,05	32	19	140	27	20	90	12	8	40
4	2,00 – 2,55	51	38	225	36	29	115	21	17	65
5	2,50 – 3,05	51	38	225	36	29	115	21	17	65
6	3,00 – 3,55	51	38	225	36	29	115	21	17	65
7	3,50 – 4,05	51	38	225	36	29	115	21	17	65
8	4,00 – 5,05	51	38	225	36	29	115	21	17	65
9	5,00 – 6,05	51	38	225	36	29	115	21	17	65
10	6,00 – 6,95	32	19	140	33	28	120	12	8	40
11	6,90 – 7,65	32	19	90	27	20	90	12	8	40
12	7,60 – 8,05	32	19	140	27	20	90	12	8	40
13	8,00 – 9,05	32	19	140	27	20	90	12	8	40
14	9,00 – 10,05	32	19	140	27	20	90	12	8	40
15	10,00 – 12,05	51	38	265	36	29	115	21	17	65
16	12,00 – 16,00	51	38	265	36	29	115	21	17	65

S: Singlett
M: Multiplett
Signal: Singlett und/oder Multiplett
Für den Fall «Merkmal fehlt bei Referenz» sind alle Gewichte = 0

Ein Beispiel für den Output des Systems ist in Tabelle 3 wiedergegeben. Sie zeigt die vom System aufgrund der NMR-Spektren vorgeschlagenen Referenzverbindungen zu 3-Brompropen.

Über die Resultate, die mit einer wesentlich erweiterten Datenbasis mit teilweise unvollständigen Signaturen erzielt werden können, soll zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

Tabelle 3. Beispiel für Output: Referenzverbindungen zu 3-Brompropen

Versuch 7/4
Gesuchte Verbindung Var24
Maximales S 2696

Name		Rel.S	Summenformel				Wiswesser-Notationen
Var	24	100,00	C 3	H 5	BR1		E2U1 -V
S	55	100,00	C 5	H 4	O 3		T5V0VY EHJ DU1 -V
Var	64	98,16	C 4	H 6	O 2		1U1V01 -V
Var	110	97,84	C 5	H 8	O 1		1U201U1 -V -V
Var	34	96,00	C 3	H 6	O 1		Q2U1 -V
Var	105	96,00	C 5	H 7	N 1	O 2	T5MV EHJ D01
Var	113	96,00	C 5	H 8	O 2		1UYV01 -V
Var	540	95,93	C 9	H13	N 3	O 5	T6NVNJ DZ A- BT5OTJ OQ DQ E1Q -A+CD -B+BE
Var	250	95,68	C10	H 9	N 1	S 2	T56 BN DSJ CS2U1 -V
Var	537	95,68	C 9	H12	N 2	O 6	T6NVMVJ A- BT5OTJ CQ DQ E1Q -A+C -B+BDE
S	36	95,68	C11	H14	O 2		1U2R C01 D01 -V
Var	2	94,47	C 2	H 3	CL 3		GYG1G
Var	134	94,47	C 6	H10	O 1		1U202U1 -V -V
Var	260	93,84	C10	H12	O 2		1U2R DQ C01 -V
Var	328	93,84	C17	H19	N 1	O 3	T56 +6 DO CHJ G1U2U1V- AT6NTJ -T -T
Var	678	93,84	C19	H22	O 4		1U1YR BC1+ R B01 D01 E01
Var	458	93,73	C 6	H 8	N 2		ZR CZ
Var	170	93,63	C 7	H 9	N 1	O 1	T5NJ A BVH E
Var	531	93,63	C 9	H10	O 2		L45 EV BU FUTJ B D01
Var	595	93,53	C12	H12	O 5		T66 BV0 GV JOT+J D EQ H1U2 -T

Name: VAR: Varian Katalog[3]
S: Sammlung von Übungsbeispielen zur Instrumentalanalyse
Rel.S: Übereinstimmungssumme, in Prozent des maximal möglichen Wertes

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Enzymatische Acylierung von Sterin-^{14}C-Glucosid durch ein lösliches Enzym aus Karotten*

Summary

A soluble enzyme preparation from homogenized carrots *(Daucus carota* L.) catalyzes the formation of acylated steryl ^{14}C-glucoside from steryl ^{14}C-glucoside when either mono- or digalactosyl diglyceride is supplied as acyl donor. The soluble enzyme from carrots is suggested to be different from the one found in green leaves by HEINZ, which catalyzes the formation of acylgalactosyl diglyceride from monogalactosyl diglyceride.

Die in Pflanzen verbreiteten Acyl-Steringlykoside (Acyl-SG) werden auf enzymatischem Wege durch Übertragung einer Acyl-Gruppe auf den Zuckerrest von Steringlykosid (SG) gebildet[1]. Die Reaktion wird *in vitro* durch Partikelfraktionen katalysiert, die aus Sojasamen[2], grünen Blättern[3,4], Bohnenkeimlingen[5], Blumenkohl, Erbsenwurzeln und Avocado-Mesocarp[6] gewonnen werden können, woraus zu schließen ist, daß die entsprechende Acyltransferase strukturgebunden ist. Da, wie unsere Versuche gezeigt haben, auch mehrmals ausgewaschene Partikel ohne Zugabe eines exogenen Acyl-Donors diese Acylierung durchführen, muß die übertragene Fettsäure aus strukturgebundenen endogenen Acyl-Donoren stammen. Als solche kommen vor allem die in diesen Partikelfraktionen reichlich vorhandenen Phospho- und Galaktolipide in Frage, welche theoretisch zwei Fettsäuren pro Mol abgeben können. Da auch pflanzliche Speicherorgane Acyl-SG enthalten[7–9] und daher eine entsprechende Acyltransferase besitzen müssen, haben wir weitere Versuche mit solchen durchgeführt. Dabei konnten wir beobachten, daß ^{14}C-Glucose-markiertes Steringlucosid[1] (^{14}SG) in Gegenwart von Galaktolipiden durch eine lösliche Proteinfraktion aus Karotten in Acyl-Sterin-^{14}C-Glucosid (Acyl-^{14}SG) umgewandelt wird.

Als Acyl-Donoren wurden Galaktolipide verwendet, weil diese in grünem Pflanzenmaterial besonders leicht zugänglich sind. Zur Isolierung wurden Lipide aus Spinatblättern auf Kieselgel-G-Platten aufgetragen und diese zur Gewinnung von Monogalaktosyldiglycerid (MGG) in Chloroform–Methanol 6 : 1, zur Gewinnung von Digalaktosyldiglycerid (DGG) in Chloroform–Methanol–Wasser 75 : 25 : 1[10] entwickelt.

Zur Herstellung des löslichen Enzympräparates aus Karotten wurden diese bei 0 bis 5 °C mit der gleichen Menge Tris-Puffer (0,1 M, *p*H 8,2) in einem Bühler-Homogenisator (Edmund Bühler, Tübingen) fein zerkleinert und durch ein grobporiges Faltenfilter filtriert. Das Filtrat wurde während 60 min bei 100000 g (Beckman Spinco L2, SW 50-Rotor) zentrifugiert und der Überstand direkt für Versuch 1 verwendet.

In Versuch 1 wurden ^{14}SG und MGG in 40 µl Dimethylsulfoxid und 50 µl Triton X-100 5% suspendiert und mit 300 µl Überstand während 17 Stunden bei 30 °C inkubiert. Die Produkte wurden unter Zusatz von Blattlipiden als Carrier mit Chloroform–Methanol 2 : 1 und Äther extrahiert und auf Kieselgel-G-Platten mit Chloroform–Methanol 6 : 1 chromatographiert[1]. Die Identifizierung des gebildeten Acyl-^{14}SG erfolgte durch R_f-Wert und Rückführung in ^{14}SG durch alkalische Hydrolyse[1]. Die Resultate, die in Tabelle 1 dargestellt sind, zeigen, daß dieser Überstand eine lösliche Acyltransferase enthält. Bei vorheriger Hitzeinaktivierung (2 min 100 °C) wird kein Acyl-SG gebildet. Wir haben versucht, das lösliche Enzym durch Ammoniumsulfatfällung anzureichern. Zu diesem Zweck wurde der Überstand stufenweise mit Ammoniumsulfat versetzt. Ein erster, bei Zusatz von 21 g pro 100 ml erhaltener Niederschlag (Fraktion I) wurde verworfen. Die bei Zusatz weiterer 21 g pro 100 ml erhaltene Fällung (Fraktion II) wurde abzentrifugiert, in wenig destilliertem Wasser aufgenommen und direkt für Versuch 2 verwendet. In diesem sollte die Abhängigkeit der Reaktion vom Acyl-Donor gezeigt werden.

^{14}SG und Acyl-Donor wurden in 20 µl Dimethylsulfoxid und 20 µl Triton X-100 5% suspendiert und mit 100 µl Enzymlösung (0,8 mg Protein) und 100 µl Tris-Puffer (0,1 M, *p*H 8,2) 4 Stunden bei 30 °C inkubiert. Wie aus den Ergebnissen, die in Tabelle 1 dargestellt sind, hervorgeht, unterbleibt die Reaktion, wenn kein Galaktolipid (MGG oder DGG) zugesetzt wird. Daraus ist zu schließen, daß die übertragene Acyl-Gruppe aus diesen Lipiden stammt, wobei DGG als Acyl-Donor wirksamer ist als MGG.

Einen anderen, dieser Acylierung von Steringlykosid sehr ähnlichen Vorgang hat HEINZ in Spinatblättern

* Eingegangen am 15. Oktober 1970.

[1] W. EICHENBERGER und E. C. GROB, *Chimia 23* (1969) 368.
[2] C. T. HOU, Y. UMEMURA, M. NAKAMURA und S. FUNAHASHI, *J. Biol. Chem. [Tokyo] 62* (1967) 389, *63* (1968) 351.
[3] W. EICHENBERGER und E. C. GROB, *Chimia 22* (1968) 46.
[4] W. EICHENBERGER und D. W. NEWMAN, *Biochem. Biophys. Res. Comm. 32* (1968) 366.
[5] H. KAUSS, *Z. Naturforsch. 23b* (1968) 1522.
[6] A. ONGUN und J. B. MUDD, *Plant Physiol. 45* (1970) 255.
[7] W. EICHENBERGER und E. C. GROB, FEBS *Letters*, im Druck.
[8] M. LEPAGE, *J. Lipid Res. 5* (1964) 587; *Lipids 3* (1968) 477.
[9] T. GALLIARD, *Phytochemistry 7* (1968) 1907, *7* (1968) 1915.

Tabelle 1. Einbau von glucose-markiertem Steringlucosid (^{14}SG) in Acyl-Sterin-^{14}C-Glucosid (Acyl-^{14}SG) durch lösliche Proteinfraktionen aus Karotten

Versuch	Enzympräparat	^{14}SG eingesetzt cpm	μM	Acyl-Donor	μM	Acyl-^{14}SG gebildet cpm	% eingebaut	*n*M
1	Überstand	7500*	0,13	MGG	0,6	472	6,3	8
	do. inaktiv	7500	0,13	MGG	0,6	0	0	0
2	Fraktion II	4000	0,07	DGG	1,0	1219	30	20
	do.	4000	0,07	–		45	1,1	0,7
	do.	3000	0,05	MGG	1,0	327	11	5,5
	do. inaktiv	4000	0,07	DGG	1,0	0	0	0

* Alle Radioaktivitätsmessungen wurden mit einem Gas Flow Counter (Nuclear Chicago) durchgeführt (Zählausbeute 29%).

Tabelle 2. Einbau von ^{14}SG in Acyl-^{14}SG und von ^{14}MGG in Acyl-^{14}MGG* durch lösliche Enzympräparate aus Karotten und Spinatblättern

Enzympräparat (Überstand)	^{14}SG eingesetzt cpm	μM	^{14}MGG eingesetzt cpm	μM	Acyl-Donor	μM	Acyl-^{14}SG gebildet cpm	%	*n*M	Acyl-^{14}MGG gebildet cpm	%	*n*M
Karotte												
aktiv	18400	0,28	–	–	DGG	1,9	852	4,6	13	–	–	–
inaktiv	18400	0,28	–	–	DGG	1,9	0	0	0	–	–	–
aktiv	–	–	7800	0,31	DGG	1,9	–	–	–	60	0,8	2,4
inaktiv	–	–	7800	0,31	DGG	1,9	–	–	–	15	0,2	0,6
Spinatblätter												
aktiv	18400	0,28	–	–	DGG	1,9	8	0,04	0,12	–	–	–
inaktiv	18400	0,28	–	–	DGG	1,9	0	0	0	–	–	–
aktiv	–	–	7800	0,31	DGG	1,9	–	–	–	66	0,85	2,6
inaktiv	–	–	7800	0,31	DGG	1,9	–	–	–	21	0,3	0,8

* Die mögliche Übertragung von Acyl-Resten von ^{14}MGG auf dieses selbst wurde vernachlässigt.

entdeckt und untersucht[10]. Bei diesem überträgt ein lösliches Enzym eine Acyl-Gruppe von verschiedenen Lipiden (vorzugsweise DGG) auf den Zuckerrest von MGG unter Bildung von Acyl-Monogalaktosyldiglycerid (Acyl-MGG). Ob dieses Enzym auch SG zu acylieren vermag, wurde dort nicht untersucht.

In den beiden erwähnten Acylierungen wird der Acyl-Rest auf eine Hexose übertragen, welche im einen Fall mit einem Sterin, im andern Fall mit einem Diglycerid verknüpft ist. Als Acyl-Donoren dienen in beiden Fällen die gleichen Lipide. Daher stellte sich die Frage, ob nicht die zwei Enzyme beide Reaktionen katalysieren können und damit identisch sind.

In Versuch 3 wurden daher zum Vergleich beide Enzympräparate unter denselben Bedingungen während 8 Stunden mit zwei Substratgemischen inkubiert. Diese enthielten neben DGG (als Acyl-Donor) im einen Fall ^{14}SG und im anderen Fall ^{14}MGG, welches aus *Chlorella*-Kulturen gewonnen wurde, welche mit 2-^{14}C-Acetat gefüttert wurden. Als Enzympräparate wurden die Überstände verwendet, die durch Homogenisieren von Spinatblättern und Karotten und nachfolgende Zentrifugation, wie oben beschrieben, gewonnen wurden. Die extrahierten Produkte wurden unter Zusatz von Acyl-SG aus Lattichblättern und Acyl-MGG aus homogenisierten Spinatblättern[10] auf Kieselgel G mit Äther (wassergesättigt) – Isopropanol – Wasser 100 : 4,5 : 3[10] chromatographiert und die Flecke mit Ioddampf sichtbar gemacht, mit Aceton eluiert und gemessen.

Die Ergebnisse, die in Tabelle 2 zusammengestellt sind, zeigen, daß die Acyltransferase aus Karotten SG in weit höherem Maße acyliert als MGG. Die Acyltransferase aus Spinatblättern dagegen überträgt unter denselben Bedingungen Acyl-Reste bevorzugt auf MGG und nur zu einem geringen Teil auf SG. Dieser ausgeprägte Unterschied in der Substratspezifität läßt den Schluß zu, daß zwei verschiedene Enzyme vorliegen.

Wahrscheinlich unterscheiden sich diese auch im *p*H-Optimum. Vorläufige Ergebnisse deuten nämlich darauf hin, daß das Optimum der Acyltransferase aus Karotten im alkalischen Gebiet liegt, während für dasjenige der Acyltransferase aus Spinatblättern ein *p*H von 4,6 angegeben wird[10]. Daraus erklärt sich auch die geringe Aktivität dieses Enzyms unter unseren Versuchsbedingungen (*p*H 8,2).

Aus den Versuchen von HEINZ ging ferner hervor, daß bei der Acylierung von MGG durch die lösliche Acyltransferase aus Spinatblättern beide Fettsäuren vom Acyl-

[10] E. HEINZ, *Biochim. Biophys. Acta 144* (1967) 321, 333.

Donor abgespalten werden[10]. Ob dies auch bei der Acylierung von SC durch das Enzym aus Karotten der Fall ist, läßt sich zur Zeit nicht entscheiden.

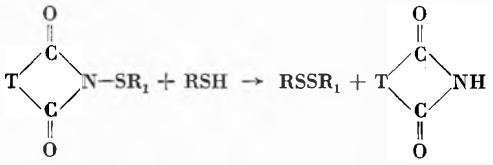
Nach unseren bisherigen Befunden müssen Pflanzen eine lösliche und eine partikelgebundene Acyltransferase enthalten. Beide vermögen Acyl-Steringlykoside zu bilden. In welcher Beziehung sich die beiden Enzyme unterscheiden, kann erst aufgrund ihrer eingehenden Charakterisierung und weiterer Versuche über den Reaktionsverlauf und die Natur der Produkte entschieden werden. Ferner gilt es abzuklären, ob die beiden Enzyme in der Pflanzenzelle nebeneinander vorkommen und wie sie im pflanzlichen Organismus verteilt sind.

Die Arbeiten wurden mit Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds durchgeführt.

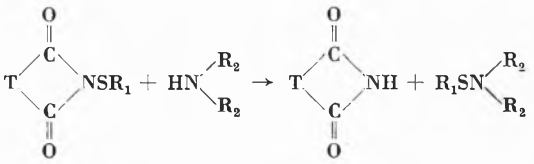
W. Eichenberger und E. C. Grob
Institut für organische Chemie der Universität Bern, 3012 Bern, Länggaßstraße 7

Chemistry of Sulfur Compounds, VII[1]*: A Novel Method for the Preparation of* n-*Thio-Secondary Amines**

Recently we have reported a novel method for the preparation of disulfides by reacting a thiol with a sulfenamide derived from an imide such as phthalimide, succinimide or maleimide[1]. The general reaction was depicted as follows:

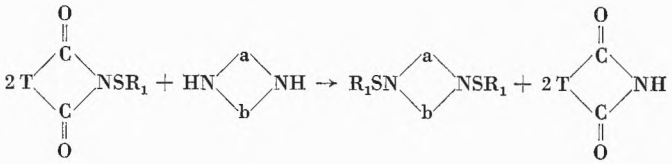


T = $(CH_2)_2$, *o*-C_6H_4 or (HC=CH) and R ≠ R_1 = alkyl, cycloalkyl, aryl or aryl-alkyl. We wish to describe now a new method of preparing thioamines of the general formula $R_1SN\langle^{R_2}_{R_2}$ where R_1 is an alkyl, cycloalkyl, aryl or aryl-alkyl and R_2 is an alkyl or an alkylene. Thioamines are produced by reacting a sulfenyl chloride with the amines in presence of an acid acceptor[2]. They are now obtainable highly pure and in high yield, by reacting a secondary amine with a thio imide under mild reaction conditions with no catalyst. The general reaction can be depicted as follows:



The compounds prepared by this method include those where T is *o*-C_6H_4 and $(CH_2)_2$.

If the amine contains two NH groups the scheme is:



Piperazine, homopiperazine and 4,4′ trimethylene dipiperidine are representatives of this class.

The reaction may be conducted at a temperature between 20 and 100 °C in presence of an inert solvent, in which the by-product is insoluble. Alcohol, such as isopropanol, was used when necessary to dissolve the starting amine. Some of the thioamines obtained by the above described novel method are listed in table I.

The yield is quantitative based on the recovered imides. The reaction was run at 90 °C for 4 to 6 hrs. as described in the procedure below. It requires a longer time (72 hrs.) to completion at room temperature in benzene.

Experimental Section

General Procedure: Di-*n*-hexylamine (37.0 g, 0.2 mole) is added at 90 °C to N-cyclohexylthiophthalimide[3] (52.0 g, 0.2 mole) dissolved in 400 ml of heptane and the mixture stirred for six hours, then cooled. The phthalimide (29.0 g, yield 100%) is recovered by filtration and N-cyclohexylthiodi-*n*-hexylamine **6** was isolated after evaporation of the filtrate and the structure confirmed by nmr (yield 58.0 g, 96%). Anal. calculated for $C_{18}H_{37}NS$: N 4.67; S 10.70. Found: N 4.75; S 10.91.

Compounds **1** to **15** were obtained from the corresponding thiophthalimide and amine while Compound **16** was obtained from the corresponding N-thio-succinimide and morpholine. N-(isobutylthio)morpholine was also obtained from N(isobutylthio)phthalim de and morpholine and its structure identified by nmr.

Acknowledgment: The author wishes to thank L. Swaney for his help in preparing the manuscript.

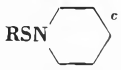
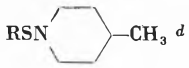
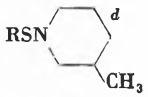
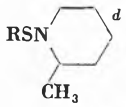
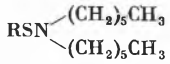
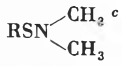
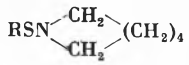
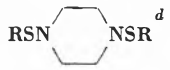
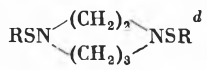
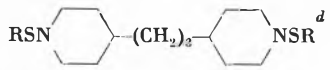
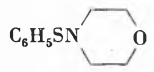
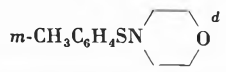
* Received october 19, 1970.

[1] Part VI: K. Boustany and A. Sullivan, accepted for publication in *Tetrahedron Letters*.

[2] E. Müller and E. W. Schmidt, *Chem. Ber. 96* (1963) 3059. Thioamines were not obtained when chloroamines were reacted with mercaptane in ethereal solution, cf. H. H. Sisler *et al.*, *J. Org. Chem. 35* (1970) 1742.

[3] M. Behneferouz and J. E. Kerwood, *J. Org. Chem. 34* (1969) 51.

Table I. Thioamines[a] prepared *via* amines and sulfenimides

Compound[b]	Mp or bp (mm), °C	Calculated, % S	N	Found, % S	N
1	70–74.5 (0.5)	17.3	7.55	17.2	7.52
2 	83–88 (0.5)	16.0	7.05	15.51	7.01
3 	86–92 (0.5)	15.01	6.56	15.02	6.46
4 	86–90 (0.5)	15.0	6.56	15.2	6.4
5 	106 (1.5)	15.0	6.56	15.1	6.58
6 	oil	10.7	4.67	10.9	4.75
7 	38–40 (0.3)	20.0	8.80	20.0	8.90
8	–	15.0	6.56	14.95	5.96
9 	–	15.0	6.56	15.45	6.33
10	128 (8)	15.93	6.95	15.33	6.62
11 	74–75	20.3	8.9	20.3	8.9
12 	42	19.5	8.53	19.37	8.52
13 	38	14.3	6.38	14.6	6.25
14	117 (1.0)	14.1	6.08	14.1	6.20
15 	31.5–33	–	–	–	–
16 	–	15.3	6.69	15.5	6.54

[a] All compounds were also identified by nmr,
[b] R = cyclohexyl, R′ = cyclooctyl,
[c] described in litt. [2],
[d] the C and H microanalyses were within acceptable limits.

KAMEL BOUSTANY
Monsanto Co., Organic Chemicals Division,
Rubber Chemicals Research Laboratories,
Akron (Ohio) 44313

Versammlungsberichte

Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

82. Jahresversammlung vom 4. und 5. September 1970 in St. Gallen

Hauptvorträge

F. Borbély (Gerichtlich-Medizinisches Institut der Universität Zürich), *Toxikologische Aspekte der Automobilabgase*

Bei der Beurteilung der toxikologischen Aspekte der Automobilabgase ist es schwer, ein objektives Bild der potentiellen oder tatsächlichen toxischen Gefährdung zu entwerfen, namentlich da die bei übermäßiger Exposition auftretenden ersten Symptome meist unspezifisch und von banalen Erkrankungen kaum zu unterscheiden sind.

Besprochen werden nicht nur diejenigen Abfallprodukte, die von Automobilen in gasförmigem Aggregatzustand emittiert werden, sondern auch die festen, flüssigen und dampfförmigen Emissionen. Insbesondere wird auf das *3,4-Benzpyren*, die *Dämpfe von nicht verbranntem Treibstoff*, das *Benzol*, das *Kohlenoxid*, die *Bleialkyle* sowie die *Stickstoffoxide* und ihre Folgeprodukte eingegangen. Alle diese Stoffe bilden eine potentielle Gefährdung unserer Bevölkerung, die, soweit es heute möglich ist, quantitativ umrissen wird. Da die Technik heute fähig ist, die Emission nahezu aller erwähnten Abfallprodukte entscheidend zu vermindern, müssen alle diesbezüglichen Bestrebungen verfolgt und bei der ersten praktischen Gelegenheit durchgeführt werden.

Es wird vorgeschlagen:

- die gelegentlichen Luftbestimmungen durch ständige Straßenluft- und Straßenstaubanalysen an ausgewählten Orten zu ersetzen, um bei Gefahr adäquate behördliche Maßnahmen zu ermöglichen.
- Wiederholte Blutuntersuchungen repräsentativer Bevölkerungsschichten hinsichtlich CO und Pb durchzuführen.
- Die Fahrzeuge auf die Emission schädlicher Stoffe hin periodisch zu kontrollieren.
- Die Herabsetzung bzw. Eliminierung der Bleialkyle und des Benzols aus dem Treibstoff auf internationaler Ebene zu unterstützen.

Autoreferat

E. Bovay (Station fédérale de recherches de chimie agricole, Liebefeld-Berne), *Les dépôts de plomb sur la végétation le long des autoroutes. Essai d'affouragement de vaches laitières avec du foin souillé par du plomb*

Les enquêtes menées en Suisse de 1967 à 1970 sur la contamination des cultures par le plomb provenant des antidétonants ajoutés à l'essence d'automobile révèlent que des quantités relativement importantes de plomb se déposent le long des routes à forte densité de circulation automobile.

En bordure immédiate de la chaussée, les végétaux peuvent accuser des teneurs en plomb dépassant souvent 100 ppm (mg Pb par kg de matière sèche). Une rapide diminution des souillures intervient toutefois avec l'éloignement des voies de circulation, mais la pollution est parfois encore nettement perceptible à plus de 100 mètres de distance de la chaussée. Selon la situation orographique locale et les conditions météorologiques particulières à la saison ou à la contrée, la propagation des particules et des aérosols de plomb peut parfois prendre une envergure plus importante.

La nature des organes végétaux exerce une influence prépondérante quant à la rétention des composés de plomb: les feuilles étalées, poilues, fortement découpées, les organes rugueux retiennent notablement plus de plomb que les organes étroits, érigés et lisses. Le lavage à l'eau permet d'éliminer entre 35 et 65% des dépôts, confirmant le fait que ceux-ci sont essentiellement d'origine aérienne et de nature superficielle. Toutefois, des plantes croissant dans des sols riches en plomb peuvent également absorber cet élément par l'intermédiaire de leurs racines, même lorsque le plomb se trouve sous des formes relativement peu solubles. Une translocation limitée de cet élément des racines vers les organes aériens peut aussi avoir lieu.

Selon les observations effectuées et dans les conditions suisses actuelles, les végétaux examinés ne paraissent pas manifester de symptômes d'intoxication, ni de chutes de rendements dus à la souillure par les composés de plomb. Des écrans opaques ou des haies vives serrées, constituées par des essences pérennes (pins, sapins), placés en bordure des auto-routes, permettraient d'ailleurs de réduire la dispersion latérale des gaz de véhicules automobiles.

Un essai d'affouragement de vaches laitières avec du foin en provenance des à-côtés d'une auto-route a révélé que, si une forte proportion du plomb ingéré avec la ration fourragère était évacuée par les déjections solides et liquides, une accumulation marquée de cet élément se produisait néanmoins dans certains organes, principalement dans les os (19 fois plus), les reins, le foie (21 fois), et que le lait lui-même présentait un accroissement sensible de sa teneur en plomb (4 fois) après 4 semaines seulement d'affouragement avec du foin souillé.

Alors que l'absorption de plomb par l'intermédiaire de la ration fourragère se monte à quelque 140 mg par animal et par jour avec le fourrage usuel (10 ppm Pb), elle passe à 1300 mg avec du fourrage d'auto-route contenant 99 ppm Pb. Pendant la courte période sur laquelle a porté l'essai d'affouragement (36 jours), il n'a pas été observé de symptômes particuliers d'intoxication. Pour que des symptômes d'intoxication apparaissent chez le bétail bovin et les chevaux, il conviendrait, d'après Marten et Hammond (1966), que la ration journalière totale contienne 150 ppm de plomb, ce qui représente une absorption d'environ 2200 mg Pb par animal et par jour, soit 2 fois plus que dans l'essai précité. A défaut de valeurs-limites connues pour le bétail bovin et si l'on peut se permettre d'opérer par analogie avec les données proposées pour les êtres humains, on devrait conclure que les 3 bêtes, au cours de la courte période d'affouragement avec du foin contaminé prévue dans l'essai, ont accumulé du plomb en quantités nettement excessives, particulièrement dans le sang, dans l'urine et dans le lait.

Autoréféré

Kurzvorträge

H. Rentschler (Eidgenössische Forschungsanstalt, Wädenswil), *Was ist Sauser?*

Der Referent legt dar, daß die in jedem Herbst im Anschluß an die Traubenernte – bisweilen sogar früher – in den Konsum gelangenden «Sauser» dem in Artikel 332, Absatz 3 LMV definierten Produkt sehr oft nicht entsprechen. Die in den Verkehr gebrachten «Sauser» sind in vielen Fällen nicht in Gärung und glanzhell; sie müßten richtigerweise als «Traubensaft» bezeichnet werden.

Die amtlichen Organe der Lebensmittelkontrolle werden gebeten, die in den Verkehr gelangenden Produkte zu prüfen. Es muß verlangt werden, daß Sauser aus Trauben der neuen Ernte bereitet wurde, sich im Zustand der alkoholischen Gärung befindet und somit Hefe enthält.

Es soll versucht werden, die Konsumenten vermehrt mit dem wertvollen Naturprodukt Sauser vertraut zu machen und den Ausschank dieses Saisongetränkes zu fördern. *Autoreferat*

H. TANNER (Eidgenössische Forschungsanstalt, Wädenswil), *Über den Einsatz der Maischeerwärmung für die Bereitung von Rotweinen und von Spirituosen*

1. *Die Bereitung von Rotweinen mit Hilfe der Maischeerwärmung*

Bei der sogenannten Maische- oder Standengärung werden die blauen Trauben nach dem Abbeeren und Mahlen in offenen Gebinden der Gärung überlassen. Dem sich dabei bildenden Alkohol kommt die Aufgabe zu, die in den Beerenhäuten enthaltenen roten Anthocyanfarbstoffe zu eluieren. Dieses Verfahren ist ziemlich arbeitsintensiv und überdies mit gewissen Nachteilen behaftet (große Oxydationsanfälligkeit der Maischen, freier Zutritt von unerwünschten Mikroorganismen und übermäßige Extraktion von Gerbstoffen). In den letzten Jahren wurden deshalb die Anstrengungen intensiviert, um die der Maischegärung anhaftenden Nachteile auszuschalten. Es hat sich nämlich gezeigt, daß bereits durch eine Erwärmung der blauen Traubenmaischen auf 45 bis 55 °C und anschließende Warmhaltezeit von 1 bis 2 Stunden eine optimale Farbstoffausbildung erreicht werden kann. Nach Ablauf der Warmhaltezeit werden die Maischen abgepreßt und in mit Gärtrichtern verschlossenen Gebinden der Gärung überlassen. Die resultierenden Weine besitzen durchwegs eine kräftige Farbe; die Extrakt- und Gerbstoffgehalte liegen in der Regel etwas unterhalb jenen der über die Maischegärung erhaltenen Weine. In degustativer Hinsicht erweisen sich Weine aus erwärmten Maischen als durchaus normal. – In einem besonderen Abschnitt werden die sich aus der Maischeerwärmung ergebenden technologischen Möglichkeiten besprochen.

2. *Der Einsatz der Maischeerwärmung bei der Bereitung von Spirituosen*

Ausgehend von der Tatsache, daß verschiedene Spirituosen, vornehmlich Williamsbirnen- und Steinobstbranntweine, infolge ihres erhöhten Methanolgehaltes beim Export auf Schwierigkeiten stoßen, wurden der Chemismus der Methanolbildung studiert und Verfahren entwickelt, welche für die Verminderung des Methanolgehaltes geeignet erschienen. Die Entstehung von Methanol ist auf den durch die fruchteigene Pektinesterase erfolgenden enzymatischen Abbau des in den Früchten enthaltenen Pektins zurückzuführen. Durch Erwärmen der Fruchtmaischen im Rosenblad- oder Wiegand-Wärmeaustauscher auf 85 °C, mit anschließender 30minütiger Warmhaltezeit und nachheriger Rückkühlung auf 20 °C, konnte die Methanolbildung je nach Fruchtart um etwa 40 bis 90% vermindert werden. Abgesehen vom niedrigeren Methanolgehalt unterscheiden sich die gewonnenen Destillate praktisch weder degustativ noch in analytischer Hinsicht. *Autoreferat*

F. ESCHER und H. NEUKOM (Agrikulturchemisches Institut ETH, Zürich), *Untersuchungen an walzengetrockneten Apfelflocken*

Mit einer modifizierten Walzentrocknung wurden im halbtechnischen Maßstab leicht rekonstituierbare Apfelflocken (Trockenapfelmus) hergestellt. Maßgebend für die Qualität der thermoplastischen und hygroskopischen Produkte ist die Verhinderung der nichtenzymatischen Bräunungen. Daher muß die Trocknung bei relativ tiefen Temperaturen und die Lagerung bei geringem Wassergehalt der Flocken und einer Lagertemperatur unter 25 °C erfolgen. Das Vitamin C der frischen Äpfel wird vor allem beim Dämpfen so stark zerstört, daß dem Restgehalt der Flocken praktisch keine Bedeutung mehr zukommt. Die Rekonstituierbarkeit der Flocken ist abhängig von der Apfelsorte und vom Reifegrad. *Autoreferat*

B. STRAHLMANN (Bundesforschungsanstalt für Lebensmittelfrischhaltung, Karlsruhe), *Die Entwicklung der Konservierungsmethoden in der Schweiz*

In der vorindustriellen Zeit lag die Entwicklung von Konservierungsmethoden in den Händen der Hausfrau, die ihre Erfahrungen in Kochbüchern festhielt. So berichtet z. B. eines der ältesten Kochbücher der Schweiz, das 1640 von der WIBRAT ZILIN in St. Gallen geschrieben wurde, über die Herstellung von Konfitüren mit Zucker und Honig. Das Salzen, Pökeln und Räuchern bzw. Trocknen von Fleisch war besonders in Graubünden üblich, wo das Binden- bzw. Bündnerfleisch ein begehrter Exportartikel wurde. Obst und Gemüse wurden in den Haushalten und später auch industriell getrocknet. Lange Zeit waren die gedörrten Produkte Hauptnahrungsmittel, vor allem im 19. Jahrhundert und in den beiden letzten Kriegen. Trocknungsverfahren für Flüssigkeiten (z. B. Walzen- oder Sprühtrocknung) wurden in der Industrie entwickelt.

Die industrielle Produktion hielt 1867 mit der von GEORGE PAGE eingeführten Kondensmilchherstellung und der 1868 in Frauenfeld von KARL BURKHARDT begonnenen Herstellung von hitzesterilisierten Gemüsekonserven ihren Einzug in die Schweiz. Neben altbekannten Konservierungsmitteln fand gegen Ende des 19. Jahrhunderts die Salicylsäure, die in der Schweiz erst 1926 von der Benzoesäure und später auch von anderen Konservierungsmitteln abgelöst wurde, vielseitige Verwendung. In Ablehnung der chemischen Konservierung z. B. von Fruchtsäften entwickelte H. MÜLLER-Thurgau 1896 die Technik der Fruchtsaft-Pasteurisation. Die Idee der «Ultrapasteurisation» oder «Uperisation» brachte BRUNO GRESSLY nach dem letzten Kriege (1949) aus den USA mit. Zum Kühlen der Lebensmittel wurden zunächst Natureis und nach 1870 Eismaschinen benutzt. 1898 führte NIKLAUS GERBER einen Transport gefrorener Milch von Berlin nach Zürich aus. Die Einfuhr von überseeischem Gefrierfleisch erschwerte 1911 ein Bundesratsbeschluß. 1941 wurde in Rorschach tiefgefrorenes Obst und Gemüse hergestellt. Die erste industrielle Anlage zur Gefriertrocknung wurde in der Schweiz 1968 in Gümligen in Betrieb genommen. Neben den fortschrittlichen Konservierungsmethoden sind die traditionellen Methoden aus hygienischen und ernährungs-physiologischen Erwägungen heraus fragwürdig geworden. So konnte z. B. in einigen Proben Bündnerfleisch Aflatoxin nachgewiesen werden. *Autoreferat*

H. STREULI (Roco Conserven und Frisco AG, Rorschach), *Qualitätskontrolle als Teil eines Regelvorgangs*

Operative Grundlagen der Kontrolle sind Stichprobenpläne, Prüfnormen und Gütenormen. Charakteristisch für den Kontrollvorgang ist der Vergleich der Meßwerte ausgewählter Eigenschaften von Objekten mit festgelegten Sollwerten. – Ziel der Qualitätskontrolle kontinuierlich hergestellter Lebensmittel ist die Gewinnung von Produkten gleichbleibender vorgegebener Qualität. Dieses Ziel kann verschiedentlich über einen Regelvorgang erreicht werden. Im allgemeinen eignet sich die Qualität (definiert durch einen Satz von Qualitätsmerkmalen) bestimmter meßtheoretischer, meßtechnischer und anderer Besonderheiten wegen als Regelgröße schlecht. Zweckmäßiger ist es, die Ergebnisse der Qualitätskontrolle für Steuerungen, zum Nachweis (auszumerzender) Störungen und zur Ermittlung der optimalen Prozeßbedingungen zu benutzen. *Autoreferat*

HERBERT GÜNTHER (Staatliche Chemische Untersuchungsanstalt, Augsburg), *Nachweis von Fremdeiweiß in Fleischwaren*

Der qualitative Nachweis von sogenanntem Fremdeiweiß in Fleischwaren (aufgeschlossenes Milcheiweiß, Sojaeiweiß, Eiereiweiß und Blutplasma) kann mit Hilfe der Immunelektrophorese nach GRABAR-WILLIAMS in der Modifikation nach SCHEIDEGGER geführt werden. Die Identifizierung der Präzipi-

tate kann durch ihre Lage zu einer Referenzbande, durch vergleichende Immunelektrophorese und durch spezifische Färbung erfolgen. Auf diese Weise lassen sich auch möglicherweise auftretende unspezifische Präzipitate oder Kreuzreaktionen ausschließen. Die Fremdeiweiße können mit der doppelten Geldiffusion nach OUCHTERLONY auch mengenmäßig entweder mit der von HAYWARD und AUGUSTIN entwickelten *rapid plate method* durch Ausmessen der Präzipitationshöfe (Partigen-® Fertigplatten, Behring-Werke, Marburg) oder nach der Methode von DARCY durch Abstandsmessung erfaßt werden. Der statistisch ermittelte Fehler liegt bei $N = 15$ und 99,7 prozentiger Irrtumswahrscheinlichkeit bei $\pm$ 2,5%. Zugesetztes Sojaprotein wurde in Frischwaren und Konserven bis zu einer Erhitzungstemperatur von 100°C, Milcheiweiß auch bei auf 120°C erhitzten Fleischkonserven nachgewiesen. Zur raschen Probenauswahl mit sparsamer Verwendung von Antiserum eignet sich die Methode der Immunodiffusion nach KOHN auf Cellulose-acetat-Folien (Membranfiltergesellschaft, Göttingen), die es gestattet, mit 30 μl Antiserum bis 8 Proben gleichzeitig zu untersuchen. *Autoreferat*

H. THALER (Institut für Lebensmittelchemie der Technischen Universität Braunschweig), *Über das Vorkommen von Mannit in Wein*

Bei Versuchen, den Sorbitgehalt von Wein polarimetrisch durch Messung der Drehung des Sorbit-Molybdat-Komplexes zu ermitteln, zeigte sich, daß auch nach dem Entfernen von Hydroxysäuren, reduzierenden Zuckern und anderen Bestandteilen des Weines, die sich störend auswirken, außer Sorbit immer noch eine Substanz vorhanden war, die offenbar ebenfalls einen rechtsdrehenden Molybdat-Komplex bildet. Nach Lage der Dinge konnte das nur ein weiterer Polyalkohol sein. Die dünnschichtchromatographische Untersuchung ergab, daß es sich um Mannit handelte. Nach Abtrennung von reduzierenden Zuckern und von Glycerin wurde die Sorbitzone eluiert und dieser Hexit mittels Sorbit-Dehydrogenase bestimmt. Aus dem Sorbitwert ließ sich die entsprechende Drehung des Sorbit-Molybdat-Komplexes errechnen, die von der gemessenen Gesamtdrehung abgezogen wurde. Aus der Differenz errechnete man den Mannitgehalt des Weines. Bei 12 deutschen Weißweinen von der Mosel, aus der Pfalz und dem Rheingau wurden Sorbitgehalte von 0,06 bis 0,190 g/l, Mannitgehalte von 0,126 bis 1,401 g/l, bei 3 französischen Weinen Sorbitgehalte von 0,130 bis 0,150 g/l und Mannitgehalte von 0,310 bis 1,38 g/l, bei 3 Dessertweinen (Sherry, Samos, Malaga) Sorbitgehalte von 0,136 bis 0,209 g/l und Mannitgehalte von 0,342 bis 0,645 g/l gefunden. Mit einer einzigen Ausnahme – bei einem der deutschen Weißweine – war der Mannitgehalt stets höher als der Gehalt an Sorbit. Die Untersuchung von Traubensäften des Handels sowie von frischen Tafeltrauben ergab, daß auch hier stets Mannit dünnschicht-chromatographisch nachzuweisen war. Mannit in kleinen Mengen muß daher als natürlicher Bestandteil der Traube und damit auch des Mostes und des Weines angesehen werden. *Autoreferat*

C. WENK und A. SCHÜRCH (Institut für Tierernährung, ETH Zürich), *Die automatische Durchführung von Respirationsversuchen an Schafen und Schweinen*

In Gesamtstoffwechselversuchen wird die Verwertung der Nährstoffe und der Energie des Futters durch das Tier untersucht. Zur Aufstellung der Bilanzen ist neben der Stoff- und Energieaufnahme auch deren Ausscheidung zu bestimmen. Daher ist eine Untersuchung des Futters, der festen und flüssigen Ausscheidungen sowie des Gaswechsels nötig. Es wird die am Institut für Tierernährung der ETH im Betrieb stehende Respirationsanlage beschrieben, in welcher Gesamtstoffwechselversuche an Schafen und Schweinen durchgeführt werden. Die Anlage ist nach dem offenen Prinzip gebaut und gestattet es, den Sauerstoffverbrauch sowie die Kohlendioxid- und Methanabgabe der Tiere kontinuierlich und automatisch zu erfassen. Neben der kontinuierlichen Gasmessung besteht die Möglichkeit, zeitabhängige aliquote Durchschnittsproben zu untersuchen. *Autoreferat*

J. HULSTKAMP und H. STAMPBACH (Eidgenössische Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Liebefeld-Bern), *Anwendung einer neuen Veresterungsmethode bei der dünnschicht- und gaschromatographischen Untersuchung von Butterfett*

Es wird über eine neue Methode zur Herstellung der Fettsäureester berichtet, die auf die Umsetzung der Kaliumseifen mit Äthyljodid beruht. Das Verfahren ist sehr einfach auszuführen und eignet sich gut für Mikrobestimmungen. Mittels dieser Methode wurde die Fettsäurenverteilung der verschiedenen, durch Dünnschichtchromatographie getrennten Triglyceridfraktionen aus Butterfett bestimmt. *Autoreferat*

Chronik

Nobelpreis für Chemie. Der Nobelpreis für Chemie des Jahres 1970 ist dem aus Paris gebürtigen Argentinier LUIS LELOIR verliehen worden für seine Entdeckung der Zuckernukleotide und ihrer Rolle bei der Biosynthese von Kohlehydraten. Der 64jährige Preisträger ist Professor am Biochemischen Institut der Universität Buenos Aires.

Nobelpreis für Physik. Die beiden Physiker LOUIS NÉEL und HANNES ALFVÉN teilen sich in den diesjährigen Nobelpreis für Physik. Der 66jährige NÉEL ist Professor an der Universität Grenoble. Er wurde für seine grundlegenden Arbeiten über Antiferromagnetismus und Ferrimagnetismus, die zu wichtigen Anwendungen in der Festkörperphysik geführt haben, ausgezeichnet. Der 62jährige ALFVÉN ist Professor für Plasmaphysik an der Technischen Hochschule von Stockholm und erhielt den Preis für seine Arbeiten und Entdeckungen auf dem Gebiet der Magneto-Hydrodynamik, die wichtige Anwendungen in verschiedenen Gebieten der Plasmaphysik ermöglichen.

Nobelpreis für Medizin. Der Nobelpreis für Medizin wird dieses Jahr zu gleichen Teilen dem Schweden ULF VON EULER, Professeur für Physiologie am Karolinischen Institut in Stockholm, dem Engländer BERNARD KATZ, Professor für Biophysik am University College in London, und dem Amerikaner JULIUS AXELROD, Professor und Leiter des Laboratoriums für klinische Forschung am National Institute of Mental Health in Bethesda (Maryland), verliehen. Die Entdeckungen der diesjährigen Nobelpreisträger für Medizin, die unabhängig voneinander gearbeitet haben, gaben Antwort auf Fragen von grundlegender Bedeutung für das Verständnis dafür, wie die Informationsübertragung bei den Kontaktstellen zwischen den einzelnen Nervenzellen, den sogenannten Synapsen, sowie zwischen Nerven und Effektorganen abläuft.

Conrad-Preis. Unter dem Patronat des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen wurde zum erstenmal der Conrad-Preis verliehen. Er wurde Prof. Dr. H. ZOLLINGER, Vorsteher des Technisch-Chemischen Laboratoriums der ETH Zürich zugesprochen. Die Auszeichnung erfolgte in Würdigung seiner grundlegenden textilchemischen Arbeiten, vor allem im Zusammenhang mit der Abklärung von Vernetzungsreaktionen auf Baumwolle sowie der Untersuchung der Reaktionsmechanismen von Reaktivfarbstoffen. Der Preis im Betrage von

10000 Franken soll in Zukunft jährlich für in Europa durchgeführte textil-chemische Arbeiten verliehen werden. Der Stifter des Preises, dipl. Ing. chem. ETH GIOVANNI CONRAD, hat sich in der italienischen Textilindustrie mit dem Aufbau einer weltbekannten Stoffdruckerei einen Namen geschaffen.

Max-Kunz-Preis für Textilchemie. Dr. BERNHARD GLOOR, Assistent am Technisch-Chemischen Laboratorium der ETH Zürich, hat den Max-Kunz-Preis für Textilchemie 1970 des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen (SVCC) erhalten. Dieser Preis wird seit 1961 jährlich für hervorragende wissenschaftliche Arbeiten erteilt, die von jungen Chemikern an schweizerischen Hochschulen auf dem Gebiete der Farbstoff- und Textilchemie durchgeführt werden. Er ist nach Dr. h. c. MAX KUNZ, dipl. Ing. chem. ETH, benannt, der sich große wissenschaftliche Verdienste auf dem Gebiete der Anthrachinonfarbstoffe erworben hat. Dr. GLOOR erhielt den Preis für die erstmalige Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Bildung von Polyazofarbstoffen und der Wirkung der dabei verwendeten Katalysatoren.

Abraham-Gottlab-Werner-Medaille. Die Deutsche Mineralogische Gesellschaft hat Prof. Dr. EMILIE JÄGER und Prof. Dr. ERNST NIGGLI vom Mineralogischen Institut der Universität Bern sowie Prof. Dr. EDUARD WENK, Rektor der Universität Basel, die Abraham-Gottlob-Werner-Medaille verliehen. Die Auszeichnung erfolgte auf Grund der gemeinsam erarbeiteten Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Bildung und Umbildung der Gesteine der Schweizer Alpen, bei denen die am Berner Mineralogischen Institut ausgeführten absoluten Altersbestimmungen eine ausschlaggebende Rolle spielten.

Basler Wissenschaftspreis. Der Regierungsrat des Kantons Basel-Stadt hat den Wissenschaftspreis der Stadt Basel für das Jahr 1970 Prof. Dr. ERNST MIESCHER, Extraordinarius für Experimentalphysik und Vorsteher der Abteilung für Spektralphysik des Physikalischen Instituts der Universität Basel, verliehen.

Universität Bern. Prof. Dr. ROLAND RICHTERICH, Direktor des chemischen Zentrallaboratoriums am Inselspital, wurde vom nebenamtlichen zum vollamtlichen Extraordinarius befördert.

Universität Zürich. Dr. ROLF GRAUER hat die *venia docendi* für das Gebiet der anorganischen Chemie erhalten (Umhabilitation von der Universität Bern). – PD Dr. GÜNTER SCHARF wurde zum außerordentlichen Professor für Theoretische Physik ernannt. – Als Assistenzprofessor für Mathematik wurde PD Dr. HANS JARCHOW gewählt.

Schweizerische Chemische Gesellschaft. Die Schweizerische Chemische Gesellschaft wählte Prof. Dr. HANS SCHMID, Ordinarius für organische Chemie an der Universität Zürich, zum neuen Präsidenten der Gesellschaft.

Prof. Dr. Robert Durrer 80jährig. Am 18. November dieses Jahres kann Prof. Dr. ROBERT DURRER, ehemals Professor für Metallurgie an der ETH Zürich, seinen 80. Geburtstag feiern. Professor DURRER, Sproß eines alten, schweizerischen Geschlechts, lebte fast vierzig Jahre in Deutschland, wo er 1928 zum ordentlichen Professor und Leiter des Instituts für Eisenhüttenkunde an der Technischen Hochschule in Berlin-Charlottenburg gewählt wurde. 1943 berief ihn die Eidgenössische Technische Hochschule nach Zürich und übertrug ihm eine ordentliche Professur für Metallurgie. Gleichzeitig übernahm Professor DURRER die Leitung der metallurgischen Betriebe der Ludwig von Roll'schen Eisenwerke AG, der er ab 1946 während sechs Jahren als technischer Generaldirektor vorstand. Er hat in wissenschaftlicher und verfahrenstechnischer Hinsicht einen namhaften Beitrag an die Entwicklung der metallurgischen Industrie in der Welt geleistet, was denn auch durch die Verleihung zahlreicher internationaler Ehrungen gewürdigt wurde. Die Redaktion der *Chimia* entbietet dem Jubilar die besten Glückwünsche.

Informationen

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 19. November: Prof. Dr. U. F. FRANCK (Institut für physikalische Chemie der TH Aachen), Gekoppelte und periodische Transportvorgänge in Membranen und ihre Bedeutung für die Informationsvorgänge in lebenden Organismen. – 3. Dezember: Prof. Dr. F. CRAMER (Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin, Göttingen), Die Tertiärstruktur von Transfer-Ribonukleinsäuren und das Problem der «molecular recognition». – 17. Dezember: Dr. G. GEIER (Laboratorium für anorganische Chemie der ETH Zürich), Die Substitutionslabilität von Komplexen der seltenen Erden (jeweils 17 Uhr 15 im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität Basel).

Berner Chemische Gesellschaft. 27. November: Dr. M. NEUENSCHWANDER (Institut für Organische Chemie der Universität Bern), Über Push-pull-Cyclobutadiene. – 11. Dezember: PD Dr. S. GÁL (Haco AG und Institut für Organische Chemie der Universität Bern), Verfahrenstechnik als Unterrichtsfach für Chemiker (jeweils 17 Uhr 15 im großen Hörsaal des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität Bern).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 17. November: Prof. Dr. R. GOMPPER (Institut für Organische Chemie der Universität München), Die Rolle polarer Zwischenstufen bei Cycloadditionen. – 2. Dezember: Prof. Dr. E. HEILBRONNER (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel), Über die Elektronenstruktur halogen-substituierter Acetylene (ausnahmsweise an einem Mittwoch). – 15. Dezember: Prof. Dr. E. A. C. LUCKEN (Institut de Chimie Physique de l'Université de Genève), Etudes par résonance paramagnétique électronique de la liaison chimique dans des radicaux libres (jeweils 17 Uhr 15 im großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität Freiburg).

Chemische Gesellschaft Zürich. 25. November: Prof. Dr. G. NÉMETHY (Department of Physical Chemistry, Rockefeller University, New York), Statistische Thermodynamik von Bindungsgleichgewichten an Makromolekülen. – 16. Dezember: Prof. Dr. H. G. ZACHAU (Institut für Physiologische Chemie der Universität München), Struktur-Funktions-Zusammenhänge bei Transfer-Ribonukleinsäuren (jeweils 18 Uhr 15 im Hörsaal D 2 im Chemiegebäude der ETH).

Société chimique de Genève. 20 novembre: J. M. LEHN (Université de Strasbourg), Les cryptates, une classe nouvelle de complexes cationiques organiques. – 4 décembre: Professeur C. GROB (Université de Bâle), Vinyl Cations.

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie. 18 novembre: Prof. Dr. A. S. DREIDING (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Détermination de la structure sur la base de la chiralité. – 19 novembre: Prof. Dr. A. S. DREIDING (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), Réactions contrôlées par la symétrie (Séminaire à 17 heures). – 2 décembre: Prof. Dr. C. GROB (Organisch-Chemisches Institut der Universität Basel), Vinyl Cations. – 16 décembre: Dr. H. MOLL (Institut de chimie organique, Université de

Lausanne), Formation et réactions des cations alkyldiazonium (17 h. 30, Ecole de Chimie, Auditoire XII).

Photographisches Kolloquium der ETH *Zürich.* 19. November: Prof. Dr. W. F. Berg (ETH Zürich), Prof. Dr. H. Frieser (TH München) und Prof. Dr. G. Haase (Goethe-Universität Frankfurt und TH München), Bericht über die Moskauer Internationale Tagung über wissenschaftliche Photographie. – 3. Dezember: Prof. Dr. S. Lowenthal (Institut d'Optique, Paris), Quelques aspects de traitement optique d'information. – 17. Dezember: Dr. H. Jonker (Philips Forschungslaboratorium, Eindhoven), Physical Development Recording Systems (jeweils 17 Uhr 15 im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

Kolloquium für Materialwissenschaften. Von den Dozenten des Instituts für Materialwissenschaften an der ETH Zürich wird in Verbindung mit dem Schweizerischen Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT) während des Wintersemesters 1970/71 wiederum ein Kolloquium für Materialwissenschaften durchgeführt. Die Vorträge finden jeweils am Mittwochnachmittag von 16 Uhr 15 bis 18 Uhr im Maschinenlaboratorium der ETH, neuer Hörsaal D28, Sonneggstraße 3/Tannenstraße, statt. Das Programm sieht noch die folgenden Themen vor: 18. November: Dr. H. Maynier (Schneider-Creusot, Le Creusot), Etudes sur la dureté sous-cordon des aciers au carbone et faiblement alliés. – 25. November: Dr. F. Hofmänner (Technische Stelle, Holderbank), Einsatz petrographischer Methoden zur Beurteilung des Zement-Klinker-Gefüges. – 2. Dezember: Ing. H. Walter (Georg Fischer AG, Schaffhausen), Gegossene Kurbelwellen. – 9. Dezember: Ake Ericson (ASEA AG, Schweden), Raffinierung von Stahl beim ASEA-SKF-Verfahren. – 16. Dezember: Dr. B. Mühlethaler (Chemisches Labor des Landesmuseums, Zürich), Konservierungsprobleme bei korrodierten Altertümern. – 6. Januar: PD Dr. W. Siegfried (Batelle Institute, Genf), Zusammenhänge zwischen den Betriebsvariablen und der Struktur in der Übergangszone von Schweißungen. – 13. Januar: Prof. Dr. W. Panknin (Schuler GmbH, Göppingen), Wechselwirkung von Werkstoffeigenschaften und Umformbarkeit. – 20. Januar: Dr. A. Dahlmann (Institut für Gießereitechnik, Düsseldorf), Auswirkungen von Erdgaszusatzfeuerungen und Nachverbrennung von CO-Gasen im Kupol-Ofen in wärmetechnischer und metallurgischer Hinsicht. – 27. Januar: Dr. H. Heise (BBC, Baden), Die Rolle von Brennstoff- und Luftverunreinigungen bei der Hochtemperatur-Oxydation metallischer Werkstoffe. – 3. Februar: EMPA, Schweißtechnisches Thema – Podiumsgespräch. – 10. Februar: J. J. Chène (Gebrüder Sulzer AG, Winterthur), Verhalten von Kessel-Stutzen-Schweißungen bei Ermüdungsbeanspruchung. – 17. Februar: Um 15 Uhr behandeln Mitarbeiter des Laboratoriums für Metallurgie der ETH ein metallurgisches Thema, um 16 Uhr Führung durch das neue Institut für Materialwissenschaften der ETH durch Prof. Dr. W. Epprecht. – 24. Februar: Dr. E. Längle (Laboratorium für Chemie der ETH), Eigenschaften von Korrosionsinhibitoren. – Für die einzelnen Veranstaltungen werden separate Einladungen versandt. Interessenten, die diese Einladungen zu erhalten wünschen, sind gebeten, dies Dr. J. Heierle, EMPA, Überlandstraße 129, 8600 Dübendorf, mitzuteilen.

Öffentliche Freifach-Vorlesungen an der ETH *Zürich.* Auf Semesterbeginn hat die Eidgenössische Technische Hochschule in Zürich das Programm der Abteilung für Freifächer veröffentlicht, deren Vorlesungen jedermann mit zurückgelegtem 18. Altersjahr besuchen kann. Das Programm kann beim Rektorat oder der Kasse der ETH bezogen werden.

Erfinder an der Mustermesse. Auf Initiative eines Industriellen aus Sissach wird – in Zusammenarbeit mit dem Erfinderverband der Schweiz – im Rahmen der kommenden Schweizer Mustermesse vom 17. bis 27. April 1971 erstmals eine Sonderschau «Schweizerisches Erfinderschaffen» organisiert. Eine Jury, welche die Anmeldungen einer Vorprüfung unterzeiht, wird die «Paul-von-Arx-Erfinderpreise» zusprechen. Ausstellungsberechtigt ist jeder in der Schweiz lebende Erfinder. Der Anmeldeschluß ist am 20. Oktober bereits abgelaufen. Auskunft erteilt der Erfinderverband der Schweiz, Postfach, 8026 Zürich.

Technical and Commercial Developments of the Adhesives, Sealants and Surface Coatings Industries. The International Business Contact Club (i.b./c.c.) organisiert ein Internationales Symposium mit diesem Thema, das vom 24. bis 25. März 1971 in Brüssel abgehalten wird. Auskunft erteilt i.b./c.c. administration, 65, avenue Nouvelle, B-1820 Strombeek (Belgien).

Kolloquium über Spannungsrißkorrosion. Im Rahmen der «Conférence Internationale des Arts Chimiques», die vom 19. bis 25. April 1971 in Paris stattfindet, wird als 58. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion ein zweieinhalbtägiges Kolloquium zum Thema Spannungsrißkorrosion durchgeführt. Es sollen Theorie und Praxis der Spannungsrißkorrosion von Materialien behandelt werden, die insbesondere im Maschinenbau sowie in der Luft- und Raumfahrttechnik eine Rolle spielen. Das Ziel des Kolloquiums ist eine vergleichende Betrachtung der verschiedenen Theorien über Beginn und Fortschreiten der Spannungsrisse unter Berücksichtigung chemischer, elektrochemischer und metallurgischer Aspekte. Ferner sollen verschiedene Prüfmethoden zur qualitativen und quantitativen Ermittlung der Spannungsrißkorrosions-Anfälligkeit von Hochleistungsstählen, Leichtmetall- und Titanlegierungen verglichen werden und die Rolle des Wasserstoffs bei der Spannungsrißkorrosion dieser Metalle diskutiert werden. Veranstalter ist die Korrosionsgruppe der Société de Chimie Industrielle, 80, route de St-Cloud, F-92 Rueil-Malmaison.

Korrosionsschutz durch organische Überzüge. Eine internationale Tagung zu diesem Thema wird, gleichzeitig als 61. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion, vom Wissenschaftlichen Verein für Maschinenbau in Budapest und dem Verein Ungarischer Chemiker vorbereitet. Sie wird vom 3. bis 8. Mai 1971 im Haus der Technik in Budapest durchgeführt werden. Auskunft erteilt das Kongreß-Sekretariat, Gépipari Tudományos Egyesület (Wissenschaftlicher Verein für Maschinenbau), Szabadság tér 17, Budapest V (Ungarn).

6. Weltkongreß für die Verhütung von Arbeitsunfällen. Vom 10. bis 15. Mai 1971 findet in Wien der 6. Weltkongreß für die Verhütung von Arbeitsunfällen statt. Auskunft erteilt das Sekretariat des 6. Weltkongresses, Postfach 745, A-1015 Wien.

8. Welt-Erdölkongreß. Vom 13. bis 19. Juni 1971 wird in Moskau der 8. Welt-Erdölkongreß stattfinden. Er steht wiederum unter dem Motto «Petroleum for the Welfare of Mankind». Das Programm weist 25 «Panel Discussions» zu je 6 Referaten auf, in welchen jeweils ein engeres Arbeitsgebiet der Erdölwissenschaft und Technik im Detail behandelt wird. Weitere 15 Übersichtsvorträge geben den heutigen Stand der wichtigsten Teilgebiete wieder. Schließlich werden eine Anzahl Einzelvorträge das Bild ergänzen. Im Anschluß an den Kongreß finden eine Reihe von Exkursionen zu fachtechnisch interessanten Institutionen und touristischen Zentren statt. Da die Schweiz diesmal kein Nationalkomitee aufgestellt hat, empfiehlt es sich, sich einer ausländischen Gruppe anzuschließen. U.a. hat sich das Deutsche Nationalkomitee freundlicherweise bereit erklärt, als Auskunftsstelle zu dienen. Die Adresse lautet: Deutsches Nationalkomitee für die Welt-Erdöl-Kongresse, Steindamm 71 XI, D-2 Hamburg 1.

7th International Symposium on the Reactivity of Solids 1972. Die Universität Bristol veranstaltet vom 17. bis 21. Juli 1972 das «7th International Symposium on the Reactivity of Solids». Auskunft und Anmeldung bei Dr. R. M. Dell, Building 220.23, A.E.R.E., Harwell, Didcot (Berkshire, England).

Dechema-Seminare und -Kurse. Seit Jahren veranstaltet die Dechema im Dechema-Institut in Frankfurt am Main Semi-

nare, die dem künftigen Chemiker, Physiker und Ingenieur eine Einführung in einzelne Wissensgebiete der Technischen Chemie geben. Dabei werden in einsemestrigen Seminarveranstaltungen an einem Nachmittag jeder Woche Themen behandelt, die sich an die Grundvorlesungen und Grundpraktika der Hochschule anschließen und eine Brücke zur Anwendung des gewonnenen Wissens in der Chemischen Technik schlagen. Die Teilnahme an den Seminaren des Dechema-Instituts setzt voraus, daß ein Vorexamen in Chemie, Physik oder Ingenieurwissenschaften abgelegt wurde. Für Chemiker, Physiker und Ingenieure mit abgeschlossener Ausbildung werden im Dechema-Institut Kurse von einer Woche Dauer mit der gleichen Thematik veranstaltet. Auch in diesen Kursen werden die Grundlagen der Wissensgebiete in Vorträgen behandelt und in praktischen Experimenten, die der Teilnehmer selbst ausführt, vertieft. Darüber hinaus wird der Kontakt mit erfahrenen Fachleuten aus der Industrie herbeigeführt, die wichtige Fragen mit den Teilnehmern diskutieren. Die Themen wechseln nach folgendem Turnus ab: Wintersemester 1970/71: «Technische Chemie II» (Chemische Reaktionstechnik); Sommersemester 1971: «Messen und Regeln in der Chemischen Technik»; Wintersemester 1971/72: «Korrosion und Korrosionsschutz»; Sommersemester 1972: «Technische Chemie I» (Grundoperationen, Chemische Verfahrenstechnik). Für die Kurse, die die gleichen Themen behandeln, werden die Termine jeweils noch bekanntgegeben. Anmeldungen sind zu richten an die Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e.V.), Postfach 970146, D-6000 Frankfurt am Main 97.

Gründung einer Schweizer Fachgruppe für Computerwissenschaften. Am 29. September 1970 wurde eine Schweizerische Fachvereinigung für Computer, genannt Swiss Chapter of the ACM, gegründet. Sie arbeitet eng mit der internationalen Computervereinigung «Association for Computing Machinery» zusammen. Diese umfaßt Organisationen in den USA, in Kanada und mehreren europäischen Ländern. Das Hauptziel der schweizerischen Vereinigung (Swiss Chapter) ist der Austausch von Erfahrungen und Informationen über Computer, ihren Einsatz und ihre Auswirkungen auf die Gesellschaft. Das Tätigkeitsfeld umfaßt die Herausgabe eines Informationsbulletins und die Organisation von Fachvorträgen und Seminarien. Auskunft erteilt das Sekretariat, Swiss Chapter of the ACM, c/o F.L. NICOLET, Untere Rainstraße 34, 6340 Baar.

Journal of Fluorine Chemistry. Eine neue internationale Zeitschrift mit dem Titel *Journal of Fluorine Chemistry* wird ab anfangs 1971 im Verlag Elsevier Sequoia S.A., Lausanne, erscheinen. Die Herausgabe erfolgt quartalsweise, der Abonnementspreis für 1971 beträgt sFr. 114.75. Manuskripte in Englisch, Französisch oder Deutsch können an einen der beiden Hauptredaktoren eingesandt werden: Professor H. J. EMELEUS, FRS, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (United Kingdom); oder Professor J.C. TATLOW, Department of Chemistry, The University, P.O. Box 363, Birmingham B15 2TT (United Kingdom). Probeexemplare und Instruktionen für Autoren sind erhältlich beim Verlag Elsevier Sequoia S. A., P. O. Box 851, 1001 Lausanne 1.

Zeitschrift für Umweltfragen. Umwelt – Forschung, Technik, Schutz lautet der Titel einer neuen Zeitschrift, deren 0-Nummer kürzlich erschienen ist. Das ab 1971 im Zweimonatsturnus erscheinende Blatt wird vom Verein Deutscher Ingenieure (VDI) herausgegeben. Die in der vorliegenden 0-Nummer behandelten Themen reichen von der Luftverschmutzung in Ballungsgebieten über humane Städte- und Verkehrsplanung bis zu Spezialthemen wie der sicheren Be- und Entlüftung radioaktiv gefährdeter Räume. «Verändern Überschall-Verkehrsflugzeuge unser Wetter?», «Kann die Energieversorgung unsere Umwelt beeinflussen?» oder «Die Akustik im Großraumbüro» sind einige Themen, die in Heft 1 der neuen Zeitschrift *Umwelt* behandelt werden sollen. Anfragen für weitere Auskunft sind erbeten an die VDI-Presseabteilung, Postfach 1139, D-4 Düsseldorf 1.

Vereinigung europäischer technischer Zeitschriften geplant. Zahlreiche europäische technische Zeitschriften wollen sich in einer Vereinigung zusammenfinden, in der die Möglichkeit für Redaktoren und Herausgeber zur Diskussion gemeinsamer Probleme gegeben ist. Gleichzeitig soll durch eine solche Kooperation der Informationsfluß zwischen diesen Zeitschriften verbessert werden. Um diesen Vorschlag eingehend zu beraten, fanden sich Repräsentanten europäischer technischer Zeitschriften kürzlich im Unesco-Haus in Paris zusammen. Neben den Delegierten aus 16 west- und osteuropäischen Ländern nahmen Vertreter der Kommission der Europäischen Gemeinschaften, der European Federation of National Engineering Associations (FEANI), des International Council of Scientific Unions (ICSU-Abstracting Board), der Unesco und der World Federation of Engineering Organizations (WFEO) an dieser Zusammenkunft teil. Im Verlauf der Aussprache wurden Fragen diskutiert, denen sich die geplante Vereinigung in der Zukunft annehmen soll, z.B. der Austausch redaktionellen Materials, die gemeinsame Nutzung von Auslandkorrespondenten, Übersetzungsrechte, eine einheitliche redaktionelle Praxis, über Fragen des Copyrights, insbesondere in bezug auf den verbreiteten und zunehmenden Gebrauch der Fotokopie. Es wurde ein Arbeitskreis gebildet, der beauftragt wurde, Aufgaben und Ziele der geplanten Vereinigung zu umreißen, eine Satzung zu entwerfen und die Gründungsversammlung für das Jahr 1971 vorzubereiten. Weitere Auskunft erteilt Dr. G. F. GAINSBOROUGH, Secretary-General, World Federation of Engineering Organizations, Savoy Place, London WC 2.

Neues Werk der Ciba Peruana S.A. Im September fand in Lima die offizielle Einweihung der neuen Laboratorien der Ciba Peruana S.A. statt. Die Ciba Peruana S.A. wurde 1961 als selbständige Gesellschaft gegründet, nachdem die Mutterfirma schon seit über dreißig Jahren auf Grund eines Agenturverhältnisses in Peru vertreten war.

Ciba-Geigy AG. An gesondert durchgeführten außerordentlichen Generalversammlungen stimmten die Aktionäre der beiden großen Basler Chemiefirmen, J.R. Geigy AG und Ciba AG, am 20. Oktober 1970 einer Fusion zum neuen Konzern Ciba-Geigy AG zu. Die Organisationsstruktur der neuen Ciba-Geigy AG soll in zwei Phasen verwirklicht werden. U.a. ist für die Übergangsperiode bis zur ordentlichen Generalversammlung 1972 anstelle von Verwaltungsratsausschuß und Konzernleitung ein sogenannter Leitender Ausschuß als oberstes geschäftsleitendes Organ vorgesehen. Als Koordinationsorgan zwischen den Leitungen der Divisionen (Farbstoffe, Pharma, Agrarchemie, Kunststoffe und Additive, Photochemie, Markenartikel), der zentralen Funktionen und der Regionaldienste ist die Erweiterte Konzernleitung vorgesehen, die bereits für die Übergangsphase eingesetzt wird.

Cours romand de perfectionnement de chimie pour maîtres secondaires. Un cours de perfectionnement de chimie pour maîtres secondaires de toute la Suisse romande est organisé à l'Institut de Chimie organique de l'Université de Lausanne du 15 au 17 octobre 1970. L'organisation pratique du cours est assurée par le groupe des maîtres de sciences de la SVMS (Société vaudoise des maîtres secondaires). L'organisation scientifique est entre les mains des professeurs H. DAHN et H. WYLER, Lausanne, et de leurs assistants. – Ce cours permettra aux maîtres secondaires de renouer avec l'université et de mettre à jour leurs connaissances. Mais surtout il devient possible, sur le plan romand, de coordonner la manière dont la chimie doit être enseignée. De même aux différents niveaux scolaires (école secondaire, gymnase, université), l'enseignement de la chimie devient plus cohérent. – Les 46 participants suivront le matin des cours théoriques, suivis de discussions. Les après-midis seront consacrés à des travaux pratiques qui permettront aux maîtres de renouveler leur enseignement expérimental.

Einweihung der EAWAG-*Neubauten in Dübendorf*

Die Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), eine Annexanstalt der ETH Zürich, feierte in Anwesenheit von Bundespräsident H. P. TSCHUDI die Einweihung ihres kürzlich bezogenen Institutsgebäudes in Dübendorf. Der weltbekannte Pionier des Gewässerschutzes und bisherige Direktor der EAWAG, Prof. Dr. OTTO JAAG, konnte seinem Nachfolger, Prof. Dr. W. STUMM, mit der eindrucksvollen neuen Forschungsstätte ein glänzendes Zeichen seiner langjährigen Bemühungen um den Ausbau der EAWAG übergeben. Jahrzehntelang mußte die für die Gesunderhaltung unserer Gewässer unschätzbare Arbeit in primitiven Provisorien mit knapper Mitarbeiterzahl geleistet werden: Förderung der wissenschaftlich-technischen Grundlagen der Wasserversorgung, der Abwasserreinigung und des Gewässerschutzes, Beratung von Behörden und Wirtschaft in Fragen des Gewässerschutzes, Lehre auf diesen Gebieten und nicht zuletzt Zusammenarbeit mit Fachkreisen des Auslandes und internationalen Organisationen.

Dem neuen Direktor und den rund hundert Mitarbeitern bieten sich nun gut ausgerüstete Arbeitsplätze in großzügig konzipierten Räumen. Der 1967 begonnene Bau umfaßte einen viergeschossigen Bürotrakt mit einem Auditorium, Seminarräumen, dem Personalrestaurant, den geologischen und bautechnischen Abteilungen und dem «International Reference Center» für Abfallbeseitigung. Damit verbunden ist ein Laborgebäude mit sechs Geschossen, in dem die chemische, biologische, radiologische, hydrobiologische und fischereiwissenschaftliche Abteilung sowie die Abteilung für Abfallbeseitigung mit ihren Laboratorien und Büroräumen untergebracht sind.

Wie Schulratspräsident Dr. J. BURCKHARDT in seiner Begrüßungsansprache ausführte, wären die nach 1959 ursprünglich angestrebten, betrieblich günstigeren Lösungen im Hochschulquartier und in der Nähe der EAWAG-Versuchsanlage Tüffenwies in Zürich, die nach jahrelangen Verhandlungen an baupolizeilichen Vorschriften und am Widerstand der Stadt Zürich scheiterten, in einem heute nicht mehr genügenden Maßstab ausgeführt worden. Die eidgenössischen Räte bewilligten schon 1959 einen ersten Kredit, konnten aber erst 1966 den Kredit für die Bauten am jetzigen Standort beschließen, die mit der Einrichtung rund 24,5 Millionen Franken gekostet haben. Der umbaute Raum beträgt gegen 45 000 m³, die Nutzfläche total 8600 m²: Labortrakt 5050 m², Bürotrakt 3000 m², Experimentierhalle mit Gewächshaus und Lagertrakt 550 m². Die schlicht-zweckmäßigen Gebäude sind als Betonskelettbauten ausgeführt. Projektierung und Bauleitung lag bei dipl. Arch. BSA/SIA R. LANDOLT (Mitarbeiter: K. LANDOLT, dipl. Arch. ETH/SIA).

Dr. BURCKHARDT hob das Verdienst von Professor JAAG und der EAWAG hervor, in der Schweiz früh das Verständnis für die Wasserprobleme geweckt und die Abwehr gegen die zunehmende Verderbnis in Bewegung gesetzt zu haben. Er dankte Presse, Radio und Fernsehen sowie der Stiftung zur Förderung des Gewässerschutzes für ihre Unterstützung in dieser Weltaufgabe ersten Ranges, ebenso besonders der Gemeinde Dübendorf für das nach der benachbarten Eidgenössischen Materialprüfungs-Anstalt (EMPA) nun auch der EAWAG gewährte Gastrecht. EAWAG und EMPA werden – durch Lehre und Forschung mit den ETH Zürich und Lausanne verbunden – für die Erfüllung ihrer nationalen Zukunftsaufgaben zusammenarbeiten.

Bundespräsident TSCHUDI verband mit seinem Dank an alle am Bau Beteiligten die Genugtuung, daß trotz der Teuerung keine Kreditüberschreitung notwendig wurde. «Die Reinhaltung der noch sauberen Gewässer und die Sanierung der verdorbenen Flüsse und Seen ist eine der wichtigsten Aufgaben des Naturschutzes im Sinne des Menschenschutzes. Darum darf die Eröffnung leistungsfähiger Laboratorien für die EAWAG als wichtiger Beitrag an das europäische Naturschutzjahr betrachtet werden.» Er betonte die Bedeutung des neuen Verfassungsartikels über den Schutz des Menschen und seiner natürlichen Umwelt, ebenso wie der Totalrevision des Gewässerschutz-Gesetzes, das für Staat und Bürger erweiterte Verpflichtungen und endlich eine Kausalhaftpflicht sowie schärfere Strafbestimmungen für Gewässerverunreinigungen bringe. «Doch sichern noch so vortreffliche Gesetze nicht unmittelbar gesunde Umweltsbedingungen, sie müssen angewendet und durchgesetzt werden.» Der Bundespräsident schloß mit der Anerkennung des Bundesrates und seinem persönlichen herzlichen Dank an Professor JAAG für seine jahrzehntelange erfolgreiche Lehr- und Forschungstätigkeit an der ETH und für die Leitung der EAWAG, der als in der ganzen Welt anerkannter Fachmann mit seinen wissenschaftlichen Arbeiten und mit seiner unermüdlichen Aufklärung für die Schweiz Ehre eingelegt habe.

Der scheidende Direktor schilderte in seinem Referat «25 Jahre EAWAG» die wechselvolle Entwicklung seines Institutes, das im Jahre 1946 aus der schon zehn Jahre bestehenden Beratungsstelle für Wasserversorgung und Abwassereinigung in die EAWAG umgewandelt wurde. Unter zeitweise schwierigen Verhältnissen gelang es, die rasch wachsenden vielgestaltigen Aufgaben als Beratungs-, Forschungs- und Lehrinstitut auf nationaler und internationaler Ebene erfolgreich zu lösen.

In seinem Ausblick auf die Zukunft hob Professor STUMM den Tatbestand hervor, daß die Verunreinigung der Umwelt unweigerlich mit dem Ausmaß des Energieverbrauches verknüpft ist, der jährlich um annähernd 10% zunimmt. Um unsere kranken Gewässer zu retten, werde ein unmittelbares Aktionsprogramm notwendig sein. Die EAWAG ist nun ausgezeichnet eingerichtet, doch wird eine Koordination aller Anstrengungen auf dem Gebiet des Gewässer- und Umweltschutzes wichtig sein, damit alle Schutz- und Planungsprobleme optimal gelöst werden können. «Ich bin zuversichtlich, daß die EAWAG der ihr heute erneut auferlegten Verantwortung zur Reinhaltung unserer Gewässer und unseres Lebensraumes nicht ausweichen wird.»

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Neue Mitglieder

Johannes Bösch, Dr. sc. nat. ETH, Witikonerstraße 444, 8053 Zürich
Skvaril Frantisek, dipl. Ing.-Chem., Hangweg 98, 3028 Spiegel-Bern
Peter Kern, cand. chem., Waldmannstraße 15, 3027 Bern
Dr. Ing. Jean-Paul Wetzel, Baumgarten 52, 6430 Schwyz
Dr. Günter Siegl, Kleinfeldweg 8, 3144 Gasel
Dr. Hans Rudolf Bürki, Ringstraße 23, 3052 Zollikofen
Franciszek Sitek, dipl. Chem. ETH, Illnauerstraße 40, 8307 Effretikon
Dr. Jacques Reiner, Grienstraße 91, 4055 Basel

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

Adreßänderungen

Wir bitten die Mitglieder, Adreßänderungen direkt dem Verlag Sauerländer AG, 5001 Aarau, mitzuteilen.

Wirtschaft

Schweizerische chemische Industrie

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat August 1970, verglichen mit August des Vorjahres, folgende Ausfuhren / Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapitel	Export August 1970	Export Total Jan. bis August 1970	Export August 1969	Export Total Jan. bis August 1969	Import August 1970	Import Total Jan. bis August 1970	Import August 1969	Import Total Jan. bis August 1969
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	5488	42652	9001	49605	23588	176013	16353	151219
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	93570	1097443	94061	941168	83365	714861	65601	535513
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	74394	602074	62569	560476	16731	138265	12509	110413
Chemische Düngemittel	*31a*	–	178	10	1247	5946	42230	4455	39890
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	75316	643900	64396	573291	18479	152446	13851	117015
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	15686	145862	12194	128745	7249	77806	6948	62959
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	6806	72082	7799	67530	5978	50766	5664	47968
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	574	7174	738	6226	2240	20591	2129	17913
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36b*	344	4854	179	2473	909	5324	268	17101
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	*37c*	58	807	57	445	1100	7458	1019	6136
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	32660	334562	19270	255544	11084	123386	15922	99964
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39d*	18209	181263	18042	158997	41462	376765	38817	315337
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div.*e*	5017	42910	3906	38211	19295	147768	17260	140863
Total		328122	3175761	292222	2783958	237426	2033679	200796	1662291
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+ 12,3	+ 14,1	+ 14,1	+ 18,5	+ 18,2	+ 22,3	+ 12,4	+ 17,7

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* 1502.10, 1503.10, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. – *17* 1702.18. – *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, 2707.32, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Schweizerische Gesamtausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Monat August 1970, kumulativ für Januar bis August 1970, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	August 1970	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Aug. 1970	August 1969	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Aug. 1969
Maschinen und Apparate	338 513	23,4	3 245 008	299 982	22,7	2 790 177
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	93 362	6,4	864 007	86 352	6,5	799 985
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	63 857	4,4	607 939	56 075	4,2	511 234
Diverse Fahrzeuge	7 253	0,5	102 119	9 811	0,8	77 646
Diverse Metalle	80 658	5,6	882 357	77 230	5,8	755 190
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	42 952	3,0	418 951	35 690	2,7	439 542
Uhren	155 308	10,7	1 577 137	145 561	11,0	1 460 873
Chemische Erzeugnisse	**328 122**	**22,6**	**3 175 761**	**292 222**	**22,1**	**2 783 958**
Textilien (ohne Position 5910.01)	118 756	8,2	1 211 369	111 547	8,4	1 118 390
Übrige Warengruppen	220 713	15,2	1 970 681	208 252	15,8	1 686 640
Total	1 449 494	100,0	14 055 329	1 322 722	100,0	12 423 635
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 9,6		+ 13,1	+ 8,0		+ 14,4

Schweizerische Gesamteinfuhr

Warengruppen	August 1970	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Aug. 1970	August 1969	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Aug. 1969
Maschinen und Apparate	209 791	10,6	2 042 678	164 927	9.5	1 430 005
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	104 368	5,3	980 492	88 889	5,1	770 865
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	44 836	2,3	415 168	41 752	2,4	333 121
Diverse Fahrzeuge	129 207	6,6	1 728 261	192 515	11,1	1 357 363
Diverse Metalle	259 529	13,2	2 551 161	206 334	11,9	1 634 748
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	47 761	2,4	530 650	51 111	3,0	484 349
Uhren	11 657	0,6	111 707	9 132	0,5	85 377
Chemische Erzeugnisse	**237 426**	**12,0**	**2 033 679**	**200 796**	**11,6**	**1 662 291**
Textilien (ohne Position 5910.01)	181 664	9,2	1 560 253	165 044	9,6	1 355 740
Übrige Warengruppen	746 520	37,8	6 139 751	611 906	35,3	5 198 213
Total	1 972 759	100,0	18 093 800	1 732 406	100,0	14 312 072
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+13,9		+26,4	+17,5		+14,1

Algerien. Das erste Jahrbuch der algerischen Industrie, das die Anschriften sämtlicher algerischer Industriebetriebe des staatlichen und privaten Sektors in zwei Bänden enthält, wurde nach dem Stand von Ende 1969 veröffentlicht.

Argentinien. Vor kurzem wurde das Dekret 509/70 erlassen, das die Importabgaben von chemischen Produkten (u.a. Molibdänoxyd, Naphthensäure), die mit Dekret 191/70 gesenkt worden waren, wieder erhöht.

Australien. Für Importwaren, die verkaufsfertig verpackt sind, treten mit Wirkung vom 1. November 1970 neue Bestimmungen hinsichtlich der Markierung und der Verpackungsgrößen in Kraft. Die Neuregelung wurde unter dem Titel «Marking and Standardization of Packaged Goods imported into Australia» veröffentlicht. Die Nichtbeachtung dieser Regelung kann zum Importverbot führen.

Ungarn. Die Industrieproduktion Ungarns ist im ersten Halbjahr 1970 gegenüber dem Vergleichszeitraum des Vorjahres um 8% gestiegen. Der Produktionszuwachs beruht zu 87% auf der Steigerung der Arbeitsproduktivität. Die Chemieindustrie konnte dabei mit 15% die höchste Steigerung aufweisen.

Griechenland. Im Griechischen Staatsanzeiger Nr. 160 vom 29. Juli 1970 wurde die Gesetzesverordnung veröffentlicht, mit der der neue griechische Zolltarif, der ab 1. Mai 1970 in Kraft gesetzt wurde, sanktioniert wird.

Malaysia. Die malaysischen Einfuhrbehörden haben kürzlich die Lizenzpflicht bei der Einfuhr nach Westmalaysia für Unkrautvertilgungsmittel und Antikeimmittel aufgehoben.

USA. Die US-amerikanische Nahrungs- und Arzneimittelbehörde (Food and Drug Administration – FDA) hat Mitte August 1970 ein absolutes Verkaufsverbot, mit Wirkung vom 1. September 1970, für alle Cyclamat enthaltenden Nahrungsmittel und Getränke angeordnet.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Surface and Colloid Science, Vol. 1 und 2. Von E. MATIJEVIĆ und F. EIRICH. VIII + 260 und VIII + 298 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1969. Je Band 140 s. – Die Konzeption des Werkes: Eine Reihe von Themen aus dem genannten Gebiet (sechs in den Bänden 1 und 2, neun weitere – es werden aber wohl noch mehr dazu kommen – sind schon heute für die nächsten Bände vorgesehen) sollen monographie-artig von Spezialisten dargestellt werden; es handelt sich also weder um reine Fortschrittsberichte noch um zusammenfassende Darstellungen der eigenen Arbeiten der Autoren. Zwei, drei oder mehr solche Monographien bilden jeweils einen Band; zusammen ergeben diese Bände (man kann wohl mit 5, 6 oder mehr rechnen) dann das Lehrbuch und Nachschlagewerk *Surface and Colloid Science*. – Der Referent (und wohl nicht nur er) stimmt mit den Herausgebern überein, daß ein Bedürfnis nach einer modernen Darstellung des Gebietes besteht: In den Vorworten der Bände 1 und 2 wird in diesem Zusammenhang auf die Bedeutung der Oberflächen- und Kolloidphänomene für die Technik hingewiesen (mehrere Autoren stammen übrigens aus der Industrie). Als weitere Interessenten könnte man insbesondere die Biophysiker anmelden (der Referent beispielsweise ist am «linig film» der Lungenalveolen interessiert!) – Gerade für das zu behandelnde Gebiet ist die gewählte Art der Darstellung zweckmäßig, vielleicht ist sie sogar die einzig mögliche [vgl. auch die Bemerkungen a) und b) weiter unten!]. An die positive Beurteilung des Gesamtwerkes bzw. seiner Konzeption kann sich eine ähnlich günstige der beiden «Musterbände» anschließen. Die Darstellung ist gefällig und leicht lesbar, erfreulich sind die gelegentlichen Querverbindungen innerhalb des Werkes. Ungeschickt ist die weder alphabetische noch chronologische Anordnung der Literaturzitate am Ende der einzelnen Kapitel (und ein «Betriebsunfall» scheint es zu sein, daß die Inhaltsverzeichnisse der Kapitel des Bandes 2 falsche Seitenzahlen enthalten). Die Titel der einzelnen Kapitel sind: The Thermodynamics of Fluid Interfaces; Theory of Surface Tension, Parts I–III (Band 1). The Equilibrium Shape of Interfaces, Drops, and Bubbles – Rigid and Deformable Particles at Interfaces; Wettability and Contact Angles; Adsorption from Solution of Non-Electrolytes; Aerosols (Band 2). Weniger im ersten, wohl aber im zweiten Band wird die Vielfalt der Themen des Gebietes sichtbar, die übrigens durch die vier Bilder auf dem Schutzumschlag suggestiv symbolisiert wird. – Noch zwei Bemerkungen zum Stichwort «Kolloide»: a) Der Kurswert der Kolloidwissenschaft unterliegt starken Schwankungen. Gelegentlich sieht es so aus, als ob sie von der übergeordneten Disziplin, der Physikalischen Chemie, aufgesaugt würde und für die «Kolloidik» nur noch die schlecht definierten, wissenschaftlich fast nicht faßbaren Teile übrig blieben. Das andere Extrem: Man akzeptiert die Kolloidwissenschaft als selbständige Disziplin und damit die Notwendigkeit einer zum Teil deskriptiven «Naturgeschichte» (auf hohem Niveau natürlich), auch wenn man an sich ein umfassendes, rationalisiertes Lehrgebäude «Physikalische Chemie» vorzöge. – b) Damit zusammenhängend: Man kann weder im Unterricht noch in den Lehrbüchern alles behandeln. Es ist auch nicht nötig: Die Wissenschaft als «Ökonomie des Denkens» soll es uns ja gestatten, Einzelerscheinungen als Spezialfälle von etwas Allgemeinerem zu behandeln. Soll nun derjenige, der sich für Kolloidprobleme interessiert, diese nur auf Grund seiner allgemeinen physikalisch-chemischen Kenntnisse – gewissermaßen als Autodidakt – behandeln, oder soll man ihm «Kolloid-Bücher» und «-Vorlesungen» anbieten? Ähnliche Fragen stellen sich natürlich auch bei anderen Disziplinen. Im Falle der Kolloidwissenschaft stimmt der Referent mit den Herausgebern überein, daß diese Disziplin als solche dargestellt und gelehrt werden soll. *F. Grün*

Catalyst Handbook. Zusammengestellt von Forschungschemikern und -ingenieuren der Agrikulturabteilung der ICI. 231 Seiten. Verlag Wolfe, London 1970. Gebunden 63 s. - Im vorliegenden Handbuch werden in neun Abschnitten vor allem die praktischen Aspekte der heterogenen Gasphasenkatalyse an Feststoffen besprochen, wobei der materielle Inhalt sich vorwiegend auf die wissenschaftlichen Grundlagen und Technologie der Ammoniak- und Wasserstoffherstellung abstützt. Das Buch enthält eine Vielzahl für die Praxis wichtiger Informationen. So finden sich z. B. allgemeingültige Angaben über Aktivität, Geometrie, Fein- und Grobstruktur und Textur, Leiteigenschaften, Transportphänomene, Testen sowie Handhabung und Gebrauch von Katalysatoren. An den Beispielen der Entschwefelung, Reforming, Kohlenmonoxidentfernung und Ammoniaksynthese wird neben der Chemie und Technologie auch die Thermodynamik und Kinetik kurz behandelt. Auch der Einsatz von Computern für die Berechnung von Konvertern wird gestreift. Der Anhang enthält neben Tabellenwerken sechs mathematisch anspruchslose Berechnungsbeispiele. – Das vorwiegend in phänomenologisch-beschreibendem Ton abgefaßte Werk vermag dem Fachmann nicht viel Neues zu vermitteln. Den Autoren ist es aber gelungen, ein Buch zu schaffen, das dem «Neuling» und dem in der Berufspraxis stehenden Chemotechniker einen Überblick über das mannigfaltige Gebiet der Praxis der heterogenen Katalyse vermittelt, ohne daß eine vertiefte mathematische Ausbildung vorausgesetzt wird. *G. Gut*

Chemical Applications of Far Infrared Spectroscopy. Von A. Finch, P. N. Gates, K. Radcliffe, F. N. Dickson und F. F. Bentley. VIII + 277 Seiten. Academic Press, London/New York 1970. Gebunden $ 14.50. – An sich gibt es kaum fundamentale Gründe für die Abtrennung des «fernen Infrarots» vom übrigen Bereich der infraroten Strahlung; es bestehen jedoch besonders in der Instrumentierung und in gewissem Maße auch im Anwendungsbereich so viele Unterschiede, daß eine gesonderte Behandlung des «fernen Infrarots» sinnvoll erscheint. Dies gilt um so mehr, als noch vor etwa zehn Jahren die im Bereich unterhalb etwa 400 cm^{-1} arbeitenden IR-Spektrometer in den meisten Fällen Eigenbaugeräte waren, deren Betrieb kaum unter den Begriff der Routineanwendung fiel, während heute eine ganze Reihe von Geräten im Handel erhältlich sind, deren Meßbereich bis in die Gegend von etwa 200 cm^{-1} erweitert wurde. Andere Geräte sind speziell für das ferne Infrarot ausgelegt worden; ihre untere Bereichsgrenze liegt dann im allgemeinen bei etwa 20 cm^{-1}. – Das vorliegende Buch behandelt sowohl Instrumentierung als auch Anwendungen. Die ersten drei Kapitel geben eine ganz vorzügliche Übersicht über die grundlegenden technischen und instrumentellen Probleme im Bereich des fernen Infrarots. Sie verlangen allerdings eine gewisse Vorbildung auf dem Gebiete der Optik, die jedoch bei Physikern und bei in der Spektroskopie tätigen Chemikern vorausgesetzt werden darf. Der anwendungstechnische Teil behandelt die folgenden Hauptthemen: Innere Rotation, Wasserstoffbindungen und «Charge-Transfer»-Systeme, komplexe anorganische Verbindungen, metallorganische und organische Verbindungen, Kristallgitter. Das Hauptgewicht liegt auf dem Gebiet der anorganischen und metallorganischen Verbindungen, doch sind auch rein organische Anwendungen angemessen berücksichtigt. Das gut zusammengestellte Sachverzeichnis trägt wesentlich dazu bei, das Werk zu einem wertvollen Handbuch für den Spezialisten zu machen. *J. T. Clerc*

Cyclopentanoid Terpene Derivatives. Herausgegeben von W. I. Taylor und A. R. Battersby. Organic Substances of Natural Origin, Vol. 2. X + 432 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden $ 26.50. – Es war ein interessanter Gedanke der Herausgeber der Monographie-Reihe «Organic Substances of Natural Origin», im vorliegenden zweiten Band die verschiedenen Typen von isoprenoiden Verbindungen, die einen Cyclopentanring als gemeinsames Strukturmerkmal aufweisen, im Zusammenhang darstellen zu lassen. Dieser Verbindungstyp ist erst seit 1958 bekannt. Seither wurde eine große Zahl von weiteren Vertretern gefunden. Neben den Strukturproblemen interessieren vor allem die biogenetischen Aspekte der Cyclopentan-Monoterpene, indem einige unter ihnen als wichtige Zwischenstufen komplizierter Verbindungen erkannt worden sind. Die sechs Kapitel sind von Spezialisten verfaßt, die selber wesentliche wissenschaftliche Beiträge zu den entsprechenden Gebieten geleistet haben. J. M. Bobbitt und K.-P. Segebarth beschreiben die interessante Klasse der iridoiden Glykoside und ähnliche Substanzen. Mit Loganin als Schlüsselsubstanz in der Biosynthese vieler Indolalkaloide hat diese Stoffklasse in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen. Mit Picrotoxin befaßt sich C. J. Coscia. Der Artikel von G. W. K. Cavill ist den Insektenterpenen und Nepetalactonen gewidmet. Eine umfassende Übersicht über Monoterpenalkaloide vermitteln W. C. Wildman, J. Le Men und K. Wiesner und über Sesquiterpenalkaloide O. E. Edwards. Im Artikel von T. Kubota sind die niederen Furanterpene zusammengestellt. Alle Aufsätze enthalten ein umfassendes Literaturverzeichnis. Dem Naturstoffchemiker wird die Monographie nicht nur als Nachschlagewerk nützen, sondern auch eine Quelle für zahlreiche Anregungen sein. Das Buch ist sorgfältig und ansprechend gedruckt. *Ch. Tamm*

The Chemistry of Functional Groups. Buchfolge von S. Patai. Wiley-Interscience, 1969/70. – In den letzten sechs Monaten sind nicht weniger als drei der umfangreichen Volumina von Saul Patai herausgekommen. Da die ganze Folge im gleichen Stil aufgezogen ist und hier schon mehrmals diskutiert wurde, sollen sie gemeinsam kurz besprochen werden:

I *The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters*, 1155 Seiten, Herausgeber: S. Patai, Wiley-Interscience, 1969, 300 s;
II *The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, 794 Seiten, Herausgeber: S. Patai, 240 s;
III *The Chemistry of Alkenes*, Vol. 2, 669 Seiten, Herausgeber: J. Zabicky, 230 s.

Wie aus diesen Angaben ersichtlich, haben diese umfangreichen Werke einen so beachtlichen Preis, daß als Käufer praktisch nur Bibliotheken in Frage kommen. Das dürfte aber auch die Spekulation der Herausgeber sein. Ein Chemiker kauft sich solche Werke nicht, obschon sie nützliche Informationen enthalten können. So habe ich noch nie jemanden getroffen, der sich bei einer Literaturrecherche dieser Werke bedient hätte. – Im Alken-Band dürften als wertvollste Beiträge das Kapital über Carbonium-Ionen und Carbanionen (H. G. Richey jr., Pennsylvania State University) und eventuell das über olefinische Eigenschaften von Cyclopropanen (M. Charton, Pratt Institute, Brooklyn) sein. – Im Band über «Carboxylic Acids und Esters» wären zunächst die zwei interessantesten Kapitel: «Umlagerung und Zyklisierung von Säuren und Estern» (H. Kwart und K. King, University of Delaware) sowie «Substituierung in den COOH- und COOR-Gruppen» (D. P. N. Satchell und R. S. Satchell) hervorzuheben. Angesichts des gewaltigen Umfangs des Werkes stellt sich immerhin die Frage: Hätte man nicht durch kluge Beschneidung und Auswahl, insbesondere Kürzung und Straffung der theoretischen Aspekte, die in Aussicht gestellten, zweifellos ebenso aufgeblasenen Bände über Säureamide sowie über Imidoate und Amidine in einem wertvollen Buch vereinigen können? – Wertvolle Beiträge enthält «Die Chemie der C=N-Doppelbindung». Hier scheinen insbesondere die «Additionen an die Azomethingruppe» (K. Harada, University of Miami), die «Cycloadditionen der C=N-Bindung» (J.-P. Anselme, University of Massachusetts) und «Substitutionen an der Azomethingruppe» (R. J. Morath, College of St. Thomas, Minnesota, und G. W. Stacy, Washington State University) die wertvollsten Beiträge zu sein. – Aus dieser Serie erscheint nun gerade vor dem Abschluß dieses Berichtes ein weiteres, viertes Werk im gleichen Jahr: *The Chemistry of the Carbonyl-Group*, 428 Seiten, Herausgeber: J. Zabicky, 160 s, Vol. 2, Fortsetzung und Schluß des 1966 erschienenen 1. Bandes. Hervorzuheben: Oxidationen von Aldehyden und Ketonen (Verter), Enolisierung (Forsén und Nilsson) und Oxocarbons (West und Niu), wobei im letztgenannten Abschnitt das wichtigste über Quadratsäure, Croconsäure und Rhodizonsäure-Verbindungen, die nur aus Carbonylgruppen bestehen, gebracht wird. *A. Marxer*

Nouveau traité de chimie minérale, publié sous la direction de P. Pascal. Tome XV, 5e fascicule: *Transuraniens*. Coordinateur: M. Elston. XLIV + 807 pages. Edition Masson, Paris 1970. Relié 220 F. – Ce fascicule 5 du tome XV est le dernier volume de cet important ouvrage qui comporte plus de 30000 pages. Il paraît avec un grand retard par suite du décès de P. Pascal, sous la direction duquel s'est élaboré le nouveau traité de chimie minérale. – Ce fascicule est en sorte le complément du fascicule 3 du même tome. Il est donc recommandé aux lecteurs de consulter ces deux volumes: les différentes données publiées n'ayant pas été reprises dans ce dernier fascicule. – Il comporte les chapitres suivants: Neptunium: Isotopie et propriétés nucléaires; méthodes de séparation et de purification; physico-chimie et composés de cet élément – Plutonium: outre les paragraphes ci-dessus, citons: métallurgie et propriétés physiques de cet élément; alliages; caractères analytiques; combinaisons avec les autres éléments; applications du plutonium. Relevons au chapitre des applications du plutonium la documentation remarquable concernant les propriétés mixtes UO_2–PUO_2, combustible du réacteur à neutrons rapides. – Americium – Les Curides: Curium, Berkelium, Californium, Einsteinium, Fermium, Mendelenium. Eléments Z = 102, 103, 104, 105, > 105 et il se termine par une table de

nucléides radioactifs dite nouvelle, on se demande pourquoi... elle date de 1967. Elle n'en reste pas moins très complète. – Une abondante bibliographie termine chaque chapitre, très récente puisque dans la plupart des cas, elle va jusqu'en 1969. – Le chimiste dispose donc maintenant d'un remarquable ouvrage, extrêmement bien documenté et d'une abondante bibliographie, soigneusement établie. – Le premier volume est de 1956... 14 ans déjà. Ce n'est pas un reproche car on sait le travail que comporte une telle œuvre, mais il serait aisé de pallier cet inconvénient en faisant, lorsque les auteurs le jugent nécessaire, un complément à tel ou tel volume, comme il vient d'être fait pour les transuraniens. *D. Monnier*

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Elements of Chemical Kinetics. Von M. Prettre und B. Claudel. Documents on Chemistry. XVI + 184 Seiten. Gordon & Breach, London/New York/Paris 1970. Gebunden £ 7 10 s.

Schweizerisches Lebensmittelbuch, 2. Band, Teil II, 4. Lieferung. Bearbeitet von der Schweizerischen Lebensmittelbuchkommission und dem Eidgenössischen Gesundheitsamt. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1970. Kapitel 3: *Rahm und Rahmeis*, 26 Seiten. Kapitel 5: *Käse*, 26 Seiten. Kapitel 26: *Pilze und Pilzerzeugnisse*, 22 Seiten. Kapitel 28: *Frucht- und Gemüsesäfte*, 62 Seiten. Kapitel 37: *Gewürze*, 64 Seiten. Gelocht für Ordner.

X-Ray and Electron Probe Analysis in Biochemical Research. Von K. M. Earle und A. J. Tousimis. X + 105 Seiten. Plenum Press, New York/London 1969. Gebunden $ 12.50.

Leitfaden der Farbstoffchemie. Von P. Rys und H. Zollinger. Chemische Taschenbücher, Band 13. Herausgegeben von W. Foerst und H. Grünewald. XI + 220 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1970. Broschiert DM 22.–.

Atomic Absorption Spectroscopy. A Practical Guide. Von R. J. Reynolds und K. C. Thompson. X + 201 Seiten. Verlag Griffin, London 1970. Gebunden 90 s.

An Introduction to Gas-Liquid Chromatography. Von R. A. Jones. XII + 202 Seiten. Academic Press, London/New York 1970. Gebunden 55 s.

Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids, Vol. XI, Part I. Herausgegeben von R. T. Holman. VIII + 177 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1970. Broschiert 55 s.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Neue Farbstoffe und Musterkarten

® *Leukophor* PAB *flüssig*

Leukophor PAB flüssig ist ein neuer optischer Aufheller der SANDOZ für neutrale bis schwach rotstichige Aufhelleffekte, insbesondere auf Polyamidfasern. Er ergibt außerdem interessante Aufhelleffekte auf tierischen oder Cellulosefasern und läßt sich daher auch für Fasermischungen aus Polyamidfasern und Wolle oder Cellulosefasern einsetzen.

Die flüssige Form des neuen Aufhellers ermöglicht eine einfache Handhabung.

Polyamidfasern lassen sich mit Leukophor PAB flüssig sowohl nach dem Ausziehverfahren bei Kochtemperatur oder unter HT-Bedingungen als auch kontinuierlich nach dem Pad-Steam-, Säureschock- oder Pad-Roll-Verfahren applizieren. Auf tierischen Fasern empfiehlt es sich, das optische Aufhellen mit der reduktiven Bleiche zu verbinden (Zirkular 7369/70).

® *Sandocrylbrillantrot B-4G*

Mit diesem neuen kationischen Farbstoff ergänzt SANDOZ AG, Basel, ihr Sortiment der Sandocryl-B-Farbstoffe zum Färben und Bedrucken von Polyacrylnitrilfasern.

Das neue Produkt weist eine hochbrillante, gelbstichige Rotnuance auf und ist – wie die übrigen Sandocryl-B-Farbstoffe – vorzüglich kombinierbar. Sein gleichmäßiges Aufziehvermögen, die gute Löslichkeit und Hartwasserbeständigkeit sowie die sehr gute Woll-, Zellwoll-, Polyamid- und Polyesterreserve sind weitere erwähnenswerte Eigenschaften. Sandocrylbrillantrot B-4G eignet sich für Färbungen bei Kochtemperatur, Hochtemperatur und nach Continue-Verfahren auf losem Material, Kammzug und Kabel. Für den Druck liefert es, nach der Benzylalkoholformel angesetzt, einwandfreie, haltbare Druckpasten. Die Färbungen und Drucke sind sehr gut naß-, vorzüglich reib- und trockenreinigungsecht sowie gut bügelecht.

Der neue Farbstoff kann – aufgrund der brillanten, gelbstichigen Nuance – als Selbstfarbstoff bzw. Kombinationselement für brillante Rot-, Orange- und Scharlachtöne, zur Erhöhung der Brillanz von Sandocrylrot B-2GLE und -rubin B-RLE eingesetzt werden und ist sehr gut als Hauptkomponente für Bordeauxtöne geeignet (Musterkartennachträge 4545 und 4546).

® *Foronblau SE-2R Granulat*

Mit Foronblau SE-2R Granulat stellt SANDOZ AG, Basel, einen neuen, rotstichigen Dispersionsfarbstoff der Azo-Reihe vor, der sich für das Färben von Polyesterfasern in allen Verarbeitungsstadien eignet. Er kann sowohl im Auszieh- als auch im Thermosolverfahren angewendet werden und ist im Prinzip für den Druck geeignet. Seine Färbungen zeichnen sich durch gute Licht- und Sublimierechtheiten sowie hohe Naß- und Ausrüstechtheiten aus. Hervorzuheben sind außerdem die sehr gute Baumwoll- und gute Wollreserve, dank denen sich das neue Produkt auch zum Färben des Polyesteranteils in Mischungen mit Cellulosefasern bzw. Wolle eignet.

Der neue Farbstoff ist sehr farbstark, zeigt ein gutes Aufbauvermögen und wird besonders für das HT- und Thermosolverfahren empfohlen. Im weiteren kann Foronblau SE-2R Granulat zum Färben nichtfixierter Polyester-Materialien nach dem Carrier-Verfahren eingesetzt werden (Musterkartennachtrag 4461).

Berührungslose Messung von Strömungsgeschwindigkeiten mit Laserstrahlung

Die Streuung von Licht an kleinen Teilchen ist ein bekanntes Phänomen der Optik. Bewegen sich die Teilchen relativ zu einem festen Beobachtungsort, so verändert das gestreute Licht seine Frequenz (und damit die Farbe) in Proportion zur Teilchengeschwindigkeit. Diese Erscheinung ist in der Physik unter dem Namen Doppler-Effekt bekannt und kann im Bereich der Schallwellen – z. B. im Straßenverkehr – täglich beobachtet werden.

Bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten ist die Farbänderung des gestreuten Lichts so gering, daß sie von Spektralapparaten nicht mehr registriert werden kann. Verwendet man jedoch eine «kohärente» Lichtquelle, d. h. einen Laser mit genau definierter Frequenz (und Phase), so lassen sich auch sehr kleine Frequenzverschiebungen des gestreuten Lichts noch genau bestimmen.

Das Meßprinzip entspricht demjenigen des sogenannten Doppler-Radars in der Mikrowellentechnik. Die in eine bestimmte Richtung gestreute Lichtkomponente wird mit einem Teil des ungestreuten Lichts «überlagert» (d. h. amplitudenmäßig addiert) und in dieser Form von einem Photodetektor empfangen. Auf Grund des quadratischen Zusammenhanges zwischen Detektorstrom und Lichtamplitude entsteht am Ausgang des Photoempfängers u. a. ein elektrisches Signal, dessen Frequenz gleich der Differenzfrequenz beider Lichtanteile ist. Diese Differenzfrequenz ist wegen des Doppler-Effekts ein direktes Maß für die Geschwindigkeit der Teilchen und damit der umgebenden Strömung.

In einer typischen Anordnung und für rotes Licht eines Helium/Neon-Lasers beträgt der Doppler-Effekt etwa 1 MHz bei einer Geschwindigkeit von 1 m/s. In dieser Weise lassen sich Strömungsgeschwindigkeiten von Flüssigkeiten und Gasen im Bereich von etwa 1/100 mm/s bis 1000 m/s vollkommen berührungsfrei bestimmen. Voraussetzung ist lediglich eine hinreichende Transparenz des Mediums sowie eine geringe Beimischung von streuenden Teilchen (z. B. genügen bereits die normalen Verunreinigungen in technischen Flüssigkeiten, wie etwa im Leitungswasser). Die Abhängigkeit des Doppler-Effekts von der Beobachtungsrichtung gestattet es, durch drei Messungen in drei verschiedene Richtungen alle drei Komponenten des Geschwindigkeitsvektors zu bestimmen. Da sich Laserlicht zu einem sehr kleinen Punkt fokussieren läßt, ist außerdem für eine hohe räumliche Auflösung der Meßmethode gesorgt.

CHIMIA Volumen 24 Fasc. 12-1970 Pag. 409–464

Studien der räumlichen Struktur von Proteinmolekülen mit magnetischer Kernresonanzspektroskopie*

Von Kurt Wüthrich
Institut für Molekularbiologie und Biophysik, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

Abstract

A survey is presented of some recent high resolution nuclear magnetic resonance studies on the three-dimensional molecular structures in proteins. The first part of the paper deals with the basic properties of the proton NMR spectra of diamagnetic and paramagnetic protein molecules. This is followed by the description of several selected experiments, including studies of the thermal denaturation of lysozyme, the reaction of ribonuclease A with inhibitor molecules, and the coordination of the heme iron in cytochrome c.

Einleitung

Die Untersuchung der Zusammenhänge zwischen molekularer Struktur und biologischer Funktion von Peptiden und Proteinen ist eine der Hauptarbeitsrichtungen der Molekularbiologie und Biophysik. Der Entwicklung von Methoden zur Strukturaufklärung kommt dabei besondere Bedeutung zu. Große Fortschritte wurden im Verlaufe der vergangenen fünfzehn Jahre in der Aminosäuresequenzanalyse gemacht, so daß wir heute die Primärstrukturen einer größeren Zahl von Peptiden und Proteinen kennen[1]. Die spezifische Wirkungsweise der in Transportvorgängen und in enzymatischen Prozessen aktiven Proteinmoleküle wird aber nicht nur durch die Primärstruktur, sondern vor allem durch die räumliche Anordnung der Polypeptidketten bestimmt. Obschon sich aus den von Pauling und Corey[2] aus kristallographischen Untersuchungen an Aminosäuren und kleinen Peptiden abgeleiteten strukturellen Prinzipien gewisse Einschränkungen über die bei einer vorgegebenen Aminosäuresequenz möglichen Konformationen ergeben[3], ist es im allgemeinen nicht möglich, aus der Primärstruktur die unter physiologischen Bedingungen stabile Konformation herzuleiten. Somit muß wenigstens vorläufig auch die räumliche Struktur an jedem Molekül durch experimentelle Methoden ermittelt werden. Derartige Studien sind sehr aufwendig, so daß bisher nur für eine relativ kleine Zahl von Peptiden und Proteinen zuverlässige Daten erhalten werden konnten. Es ist deshalb heute eine der dringendsten Aufgaben, experimentelle Methoden zur Strukturaufklärung weiterzuentwickeln und ihre Anwendung rationeller zu gestalten.

Die bisher vielleicht spektakulärsten Ergebnisse der experimentellen Strukturuntersuchungen wurden durch Röntgenstrukturanalysen an Protein-Einkristallen erzielt. Man kann wohl ohne Übertreibung sagen, daß mit der Ermittlung der räumlichen Molekülstrukturen von Myoglobin und Hämoglobin durch Kendrew[4] und Perutz[5] vor ziemlich genau zehn Jahren eine neue Ebene des Verständnisses von Proteinkonformationen erreicht wurde. In der Zwischenzeit sind von verschiedenen Arbeitsgruppen in Europa, Japan und den USA mehr oder weniger detaillierte Ergebnisse von röntgenkristallographischen Studien an etwa dreißig Proteinen beschrieben worden[6]. Es ergeben sich aber auch gewisse Einschränkungen der Anwendung von Röntgenmethoden. In vielen Fällen ist es schwierig, geeignete Einkristalle zu züchten. Zudem stellt sich immer wieder die Frage, in welchem Ausmaß die in Einkristallen beobachteten strukturellen Eigenheiten auch unter physiologischen Verhältnissen vorliegen. Es ist deshalb von Interesse, die Röntgenuntersuchungen durch Methoden zu ergänzen, mit denen gewisse Aspekte der Molekülkonformationen in Lösung gemessen werden können. Die magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR) ist eine besonders attraktive Methode für derartige Untersuchungen.

Die erste Untersuchung eines Proteins mit hochauflösender NMR-Spektroskopie wurde vor fast fünfzehn Jahren von Saunders, Wishnia und Kirkwood[7] beschrieben. In den folgenden Jahren wurden von verschiedenen Forschern weitere Experimente durchgeführt[8–10]. Obwohl diese frühen Versuche ganz klar auf die großen potentiellen Möglichkeiten der NMR-Spektro-

* Vorgetragen am Symposium über Biopolymere des Schweizerischen Chemiker-Verbandes in Bern, 26. bis 28. August 1970.

[1] M. O. Dayhoff (ed.), *Atlas of Protein Sequence and Structure 1969*, Vol. 4, National Biomedical Research Foundation, Silver Spring (Md) 1969.

[2] L. Pauling und R. B. Corey, *Proc. Nat. Acad. Sci. US 37* (1951) 729.

[3] G. N. Ramachandran und V. Sasikharan, *Advances Protein Chem. 23* (1968) 283.

[4] J. C. Kendrew, *Science 139* (1963) 1259.

[5] M. F. Perutz, *Science 140* (1963) 863.

[6] R. E. Dickerson und I. Geis, *The Structure and Action of Proteins*, Harper & Row, New York 1969.

[7] M. Saunders, A. Wishnia und J. G. Kirkwood, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 3289.

[8] A. Wishnia und M. Saunders, *J. Amer. Chem. Soc. 84* (1962) 4235.

[9] A. Kowalsky, *J. Biol. Chem. 237* (1962) 1807; *Biochem. 4* (1965) 2382.

[10] M. Mandel, *Proc. Nat. Acad. Sci. US 52* (1964) 736; *J. Biol. Chem. 240* (1965) 1586.

skopie von Proteinen hinwiesen, blieb der Informationsgehalt der Spektren wegen mangelnder Auflösung und Sensitivität der damals zur Verfügung stehenden Spektrometer recht gering. Die instrumentelle Weiterentwicklung, speziell die Einführung von supraleitenden Spulen zur Erzeugung des polarisierenden Magnetfeldes[11], hat dann seit etwa 1966 den NMR-Untersuchungen von Biopolymeren großen Auftrieb gegeben. Obschon auch andere spezialisierte NMR-Methoden erfolgreich zum Studium von Proteinen angewendet wurden[12–14], wird die Diskussion in der vorliegenden Arbeit auf die hochauflösende NMR-Spektroskopie beschränkt. Zuerst werden einige allgemeine Eigenschaften der NMR-Spektren von Proteinen beschrieben und anschließend verschiedene Anwendungen der Methode mit ausgewählten Beispielen illustriert.

Magnetische Kernresonanzspektroskopie von Proteinen

Die Resonanzbedingung. In einem NMR-Experiment wird die zu untersuchende Substanz einem starken Magnetfeld ausgesetzt, und man beobachtet dann die Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus der Kerne. Obschon zahlreiche Atomkerne prinzipiell für NMR-Studien geeignet sind, wurden bisher vor allem die Protonenresonanzspektren von organischen Verbindungen untersucht[15]. Die Resonanzbedingung für ein einzelnes Proton ist gegeben durch

$$h\nu = \gamma \hbar H_0 (1 - \sigma), \qquad (1)$$

wobei h die Plancksche Konstante, ν die Resonanzfrequenz in Hertz, γ das gyromagnetische Verhältnis für Protonen, $\hbar = h/2\pi$ und H_0 das von außen angelegte Magnetfeld ist. Die Abschirmungskonstante σ, welche die Unterschiede zwischen den Resonanzbedingungen von chemisch nicht äquivalenten Protonen beschreibt, ist eine kleine Zahl von der Größenordnung 10^{-6}. Deshalb sind sämtliche Protonenresonanzen von diamagnetischen organischen Molekülen in einem engen Spektralbereich, der sich über etwa 10 ppm (Parts per Million) des angelegten Magnetfeldes erstreckt, zu beobachten. Es ist üblich, die Resonanzpositionen durch «chemische Verschiebungen» in ppm relativ zu einer Standard-Referenzsubstanz anzugeben. In wäßriger Lösung wird häufig DSS (2,2-Dimethyl-2-Silapentan-5-Sulfonat) als Referenz verwendet. Jede der durch die chemischen Verschiebungen separierten Resonanzen kann durch Kopplung zwischen den verschiedenen Protonen in mehrere Linien aufgespalten werden. Bei den hier zu besprechenden Spektren sind aber diese Multiplettstrukturen im allgemeinen nicht aufgelöst. In den im folgenden beschriebenen Messungen wurde entweder das Magnetfeld H_0 bei konstanter Frequenz ν oder die Frequenz ν bei konstantem H_0 kontinuierlich verändert. In einem Experiment bei konstanter Radiofrequenz entsprechen die negativen Zahlen in Abb. 1 einer Veränderung von H_0 zu kleineren Feldwerten.

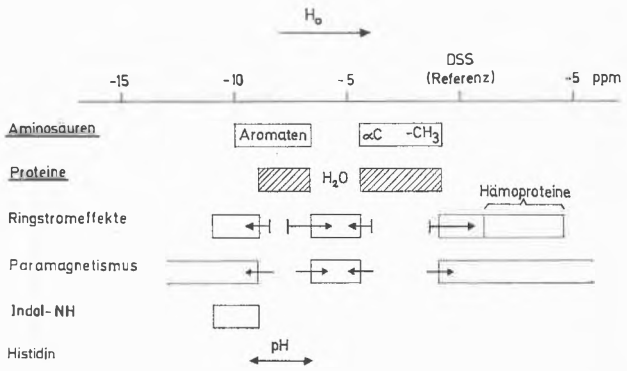


Abb. 1. Schema der Protonen-NMR-Spektren von Aminosäuren und Peptiden. Die Resonanzpositionen werden in ppm (Parts per Million des angelegten Magnetfeldes), relativ zu DSS, angegeben. Negative Zahlen entsprechen Verschiebungen zu tieferem Feld bei konstanter Frequenz. Die Resonanzen der individuellen Aminosäuren werden in den Spektralbereichen von — 0,9 bis — 4,5 und — 6,7 bis — 10,0 ppm beobachtet. In Proteinen enthalten diese Bereiche deshalb eine große Zahl von sich gegenseitig überlagernden Resonanzen. Andererseits können in nativen Proteinen die Resonanzen einzelner Aminosäurereste durch Ringstromeffekte oder Wechselwirkungen mit paramagnetischen Zentren beträchtlich verschoben werden. Die Beobachtung der resultierenden ungewöhnlichen Resonanzpositionen kann zwischen — 4,5 und — 6,5 ppm durch das Auftreten der Wasserresonanz erschwert sein, aber außerhalb des Bereiches von etwa — 0,5 bis — 9,0 ppm werden für viele Proteine eine Anzahl von gut aufgelösten Linien beobachtet. Weiter können in günstigen Fällen die Indol-NH-Protonen der Tryptophanylreste auf Grund ihrer Resonanzpositionen und gewisse Protonen der Histidylreste auf Grund ihrer *p*H-Abhängigkeit genau identifiziert werden

Experimentelles. Die chemische Verschiebung in Hertz ist proportional dem angelegten Feld H_0 (Gl. 1), und entsprechend verbessert sich im allgemeinen mit zunehmendem Magnetfeld die spektrale Auflösung. Dies ist für Studien an Biopolymeren, die eine sehr große Zahl von Protonen pro Molekül enthalten, besonders wichtig. Für biologische Anwendungen sind deshalb in den letzten Jahren vor allem Spektrometer verwendet worden, in denen durch eine supraleitende Spule ein der Protonenresonanzfrequenz von 220 Megahertz entsprechendes Magnetfeld erzeugt wird[11]. Die spektrale Auflösung wird auch durch die Linienbreite der Resonanzen stark beeinflußt. Diese ist abhängig von der Geschwindigkeit der Brownschen Bewegungen der beobachteten Moleküle und nimmt mit steigendem Molekulargewicht stark zu. Währenddem für kleine organische Moleküle Linienbreiten von weniger als 1 Hertz typisch sind, werden die Resonanzen in einem Protein mit Molekulargewicht von 20000 etwa 20 bis 40 Hertz breit, was bei 220 Megahertz 0,1 bis 0,2 ppm entspricht.

[11] F. A. NELSON und H. E. WEAVER, *Science 146* (1964) 223.
[12] M. COHN, in *Magnetic Resonance in Biological Systems* (ed. A. EHRENBERG, B. G. MALMSTRÖM und T. VÄNNGARD), Pergamon Press, London 1967, S. 101.
[13] S. H. KOENIG und W. E. SCHILLINGER, *J. Biol. Chem. 244* (1969) 3283, 6520.
[14] K. WÜTHRICH, *Structure and Bonding*, Vol. VIII, Springer, Berlin 1970.
[15] Siehe z. B. F. A. BOVEY, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York 1969.

Die Bedingungen, bei denen NMR-Messungen an biologischen Substanzen durchgeführt werden, können der physiologischen Umgebung der Moleküle sehr ähnlich sein. Für die Untersuchung von Proteinen werden meistens Lösungen in H_2O oder D_2O verwendet, und die Temperatur kann zwischen 0 und 80 °C variiert werden. Die Sensitivität der NMR-Methode nimmt wegen der größeren effektiven Magnetisierung bei höherem Feld H_0 zu, und das Verhältnis von Signal zu Rauschen kann durch Aufsummieren der Spektren in einem Kleincomputer (CAT) weiter verbessert werden. Deshalb ist es mit einigem Zeitaufwand möglich, biologische Substanzen mit einem 220-Megahertz-Spektrometer auch bei relativ geringen Konzentrationen zu untersuchen. Die Grenze dürfte heute bei etwa 0,0005 molaren Lösungen liegen.

Die Protonenresonanzen in Aminosäuren und Proteinen. Im Protonenresonanzspektrum eines Proteins liegen die meisten Resonanzen in den Spektralbereichen von etwa $-0{,}9$ bis $-4{,}5$ ppm und $-6{,}7$ bis $-10{,}0$ ppm, wo auch sämtliche Linien der individuellen Aminosäuren beobachtet werden (Abb. 1)[16,17]. Wegen der großen Zahl von Protonenresonanzen und den dem hohen Molekulargewicht entsprechend großen Linienbreiten sind die Spektren der Proteine in diesen Bereichen im allgemeinen auch bei 220 Megahertz nicht vollständig aufgelöst (Abb. 2). Die Interpretation blieb deshalb meistens auf eine qualitative Zuordnung einzelner Absorptionsbereiche beschränkt[9,10,19]. So weiß man, daß die Resonanzen zwischen $-0{,}9$ und $-1{,}5$ ppm vor allem den Methylgruppen der aliphatischen Aminosäurereste zuzuordnen sind. Zwischen $-1{,}5$ und $-3{,}5$ ppm werden die übrigen Protonen der aliphatischen Seitenketten beobachtet, wobei die ε-Methylenresonanzen der Lysylgruppen meistens bei etwa $-3{,}0$ ppm deutlich erkennbar sind (Abb. 2). Von $-3{,}5$ bis $-4{,}5$ ppm haben wir die den Protonen am α-Kohlenstoffatom entsprechenden Absorptionsbanden, die sich zum Teil mit der bei etwa $-4{,}8$ ppm auftretenden Linie des Wassers und ihren Seitenbändern überlagern (Abb. 2). Im Bereich von $-6{,}7$ bis etwa $-9{,}0$ ppm treten die CH-Resonanzen der aromatischen Aminosäurereste und die Amidprotonen der Peptidbindungen auf. Letztere sind im allgemeinen nur in Lösungen in H_2O zu beobachten, da sie in D_2O durch Deuterium ersetzt werden. In günstigen Fällen kann der Verlauf dieser Austauschreaktion im NMR-Spektrum verfolgt werden.

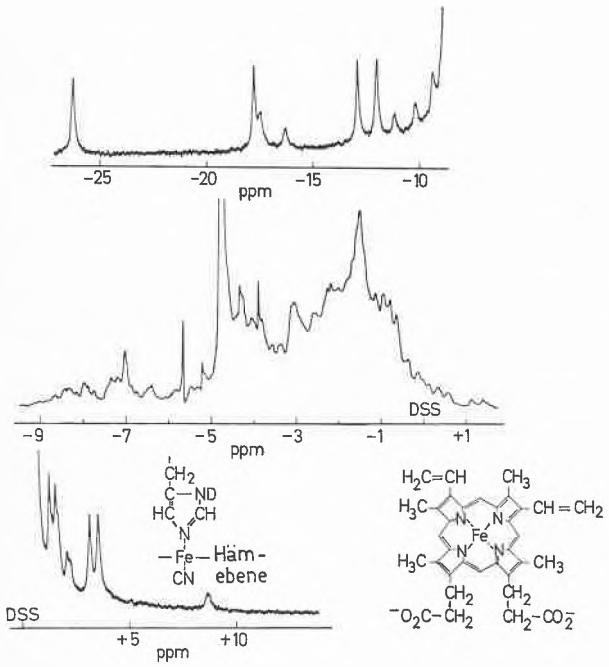


Abb. 2. NMR-Spektrum von Delphin-Cyanoferrimyoglobin bei 220 Megahertz. Das Spektrum wurde in einem Durchgang an einer etwa 0,01-M Lösung in deuteriertem Phosphatpuffer, $pD = 7{,}0$, bei 35 °C aufgenommen. Die drei Spektralbereiche sind mit verschiedenen horizontalen und vertikalen Maßstäben wiedergegeben. Die Resonanzen zwischen DSS und -9 ppm entsprechen etwa 1000 Protonen der Polypeptidkette. Die scharfen Linien zwischen $-3{,}8$ und $-5{,}8$ ppm entsprechen der HDO-Resonanz und den durch die Probenrotation erzeugten Seitenbändern dieser starken Linie. Die Intensitäten der einzelnen Resonanzen zwischen -10 und -27 ppm und zwischen DSS und $+10$ ppm entsprechen einem, zwei oder drei Protonen. Einige dieser gut aufgelösten Resonanzen konnten den Protonen der Hämgruppe und des axialen Histidins (in der Abbildung unten rechts) zugeordnet werden (Referenz[33])

Oft werden in den NMR-Spektren von Proteinen außerhalb der von den individuellen Aminosäuren beanspruchten Spektralbereiche einzelne gut aufgelöste Resonanzen beobachtet (Abb. 2). Aus Studien dieser ungewöhnlichen Resonanzpositionen lassen sich besonders detaillierte strukturelle Informationen ableiten. In Abb. 1 sind schematisch vier NMR-spektroskopische Besonderheiten angegeben, die für die im folgenden diskutierten Anwendungsbeispiele von Bedeutung sind.

Ringstromverschiebungen. Die diamagnetische Anisotropie von aromatischen Molekülen[18] wirkt sich durch die sogenannten Ringstromeffekte auf die NMR-Spektren aus. Durch das von außen angelegte Magnetfeld H_0 wird in den aromatischen Ringen ein lokales Magnetfeld induziert, das in der Ringebene parallel, über und unter der Ringebene entgegengesetzt zu H_0 ist (Abb. 3). In einem Proteinmolekül sind die Protonen in der Umgebung der aromatischen Aminosäurereste zusätzlich zu H_0 diesen lokalen Ringstromfeldern ausgesetzt, was ihre Resonanzpositionen beträchtlich verschieben kann[9,19]. So können die durch Phenylalanin bewirkten Ringstromverschiebungen bis zu 2 ppm betragen[20]. Dies kann die Methylresonanzen eines Leucylrestes, die normaler-

[16] G. C. K. Roberts und O. Jardetzky, *Adv. Protein Chem. 24* (1970) 447.
[17] C. C. McDonald und W. D. Phillips, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 1513.
[18] L. Pauling, *J. Chem. Physics 4* (1936) 673.
[19] C. C. McDonald und W. D. Phillips, *J. Amer. Chem. Soc. 89* (1967) 6332.
[20] C. E. Johnson und F. A. Bovey, *J. Chem. Physics 29* (1958) 1012.

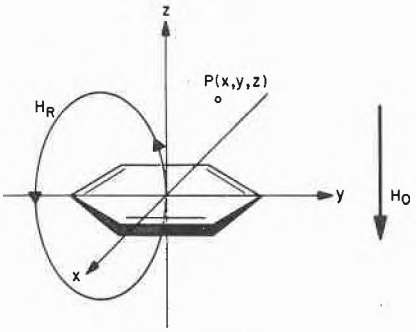


Abb. 3. Das lokale Ringstromfeld H_R eines aromatischen Moleküls. H_0 ist das angelegte Magnetfeld. Die Ringstromverschiebung für die Protonen P wird durch ihre Position relativ zum Ring und durch die Größe des aromatischen Ringes bestimmt

weise bei etwa −0,9 ppm auftreten, so weit zu höherem Feld verschieben, daß sie als gut aufgelöste Linien erscheinen (Abb. 1). In der Nähe der Hämgruppen in Hämoproteinen können Ringstromverschiebungen von 4 bis 5 ppm auftreten. Ist die Größe des Ringes gegeben, werden Variationen der Ringstromverschiebungen im wesentlichen nur durch Veränderung der Positionen der beobachteten Protonen relativ zum aromatischen Ring hervorgerufen. Da die Ringstromverschiebungen mit zunehmender Distanz vom aromatischen Ring sehr rasch abnehmen[20], ist die Beobachtung der Ringstromeffekte eine empfindliche Methode zum Nachweis von Veränderungen der Proteinkonformation.

Paramagnetische Effekte. Wechselwirkungen mit den ungepaarten Elektronen eines paramagnetischen Zentrums können zu großen Verschiebungen der Protonenresonanzen führen. Im Spektrum von Cyanoferrimyoglobin (Abb. 2) sind sämtliche der gut aufgelösten Resonanzen zwischen −10 und −30 ppm und die Mehrzahl der Linien zwischen 1 und 10 ppm durch den Paramagnetismus der Hämgruppe zu erklären[21]. Durch Studien dieser «Hyperfeinverschiebungen» können Informationen über die Proteinkonformation und über die elektronischen Zustände des paramagnetischen Zentrums erhalten werden[14, 21].

Ringstromverschiebungen und paramagnetische Effekte erzeugen natürlich nicht nur aufgelöste Resonanzen in ungewöhnlichen Positionen, sondern beeinflussen auch den Spektralbereich −1 bis −9 ppm. Entsprechend wird auch diese Region des Spektrums durch Veränderungen der Proteinkonformation beeinflußt. Es ist aber wegen der beschränkten spektralen Auflösung im allgemeinen nicht möglich, diese Veränderungen spezifischen Molekülregionen zuzuordnen.

Indol-N−H-Resonanz. Die Resonanzen der am Indolstickstoff gebundenen Protonen der Tryptophanylreste treten bei sehr tiefem Feld auf (Abb. 1) und sind in den NMR-Spektren von Proteinen oft als gut aufgelöste Linien zu beobachten. Die Zuordnung dieser Resonanzen wird dadurch erleichtert, daß die N−H-Protonen in D_2O durch Deuterium ausgetauscht werden können.

Histidylgruppen. Die Resonanzen der am C_2-Kohlenstoffatom des Imidazolringes gebundenen Protonen der Histidylreste werden zwischen −8,0 und −9,2 ppm beobachtet. Nach vollständigem Austausch der Amidprotonen durch Deuterium treten in diesem Bereich im allgemeinen keine anderen Resonanzen auf. Für die Zuordnung ist weiter von Bedeutung, daß die Resonanzpositionen der Imidazolprotonen stark abhängig sind von der Protonenaktivität im *p*H-Bereich 5 bis 8[16].

Die NMR-Methode wird dadurch besonders attraktiv, daß viele der ungewöhnlichen Resonanzpositionen den Molekülbereichen zuzuordnen sind, die für die biologische Aktivität der Proteine eine hervorragende Rolle spielen. So sind Histidyl- und Tryptophanylreste besonders häufig im aktiven Bereich von Enzymen nachgewiesen oder postuliert worden, und in Hämoproteinen bilden die Hämgruppen ausnahmslos einen wichtigen Teil des aktiven Zentrums.

Untersuchung der Denaturierung von Proteinen

Als Voraussetzung für NMR-Studien an Proteinen ist es wichtig, daß man die durch die Primärstruktur bedingten spektralen Eigenschaften von den durch die Sekundär- und Tertiärstrukturen bedingten Eigenheiten unterscheiden kann. Experimentell ist diese Differenzierung möglich, indem man die Spektren der individuellen Aminosäuren, des Proteins in der Random-Coil-Form und des nativen Proteins vergleicht. Aus derartigen Untersuchungen ergeben sich charakteristische Beziehungen zwischen NMR-Spektrum und Proteinkonformation, die die Grundlage bilden für Studien über den Verlauf der Denaturierung bei einzelnen Proteinen.

In kurzen Peptidketten wird im allgemeinen in wäßriger Lösung keine stabile räumliche Struktur beobachtet. Lineare Oligopeptide sind deshalb geeignete Modellverbindungen zur Untersuchung der durch die Primärstruktur beeinflußten spektralen Eigenschaften. Systematische Studien zeigten, daß in Lösungen in D_2O, wo die Amidprotonen durch Deuterium ersetzt sind, nur die Resonanzpositionen der am α-Kohlenstoff gebundenen Protonen durch die benachbarten Aminosäurereste merklich beeinflußt werden[22]. Die Resonanzpositionen der Aminosäureseitenketten sind in den individuellen Aminosäuren und in den Peptiden praktisch identisch.

McDONALD und PHILLIPS[17, 19, 23] untersuchten die NMR-Spektren von Lysozym und weiteren Proteinen in der nativen Form und der Random-Coil-Konfigura-

[21] K. WÜTHRICH, R. G. SHULMAN und J. PEISACH, *Proc. Nat. Acad. Sci. US 60* (1968) 373.

[22] A. NAKAMURA und O. JARDETZKY, *Biochemistry 7* (1968) 1226.

[23] C. C. McDONALD und W. D. PHILLIPS, in *Biological Macromolecules* (eds. G. O. FASMAN und S. N. TIMASHEFF), Dekker, New York 1970 (im Druck).

tion. Lysozym aus «Hühnereiweiß» (HEW) besteht aus einer Polypeptidkette von 129 Aminosäureresten, die vier Disulfidbrücken als Querverbindungen zwischen den Aminosäureresten enthält. In den Spektralbereichen, in denen die Aminosäureseitenketten beobachtet werden, entspricht das NMR-Spektrum des denaturierten Lysozyms weitgehend der Summe der Resonanzen der konstituierenden Aminosäuren (Abb. 4, A und B). Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Umgebung der Aminosäuren in der Random-Coil-Konfiguration des Proteins im wesentlichen durch das Lösungsmittel bestimmt ist. Beträchtliche spektroskopische Unterschiede ergeben sich zwischen der denaturierten und der nativen Form von Lysozym (Abb. 4, B und C). Die für ein diamagnetisches Molekül zum Teil recht ungewöhnlichen Resonanzpositionen in der nativen Konformation sind darauf zurückzuführen, daß die Umgebung der im Molekülinnern lokalisierten Aminosäuren von den räumlich benachbarten Aminosäuregruppen mitbestimmt wird. Besonders illustrativ ist der in Abb. 5 wiedergegebene Bereich des Lysozym-Spektrums, der die Indol-NH-Resonanzen der Tryptophanylreste enthält. HEW-Lysozym enthält sechs Tryptophanylreste in den Positionen 28, 62, 63, 108, 111 und 123 der Polypeptidkette. Obschon sie in bezug auf die Primärstruktur chemisch nicht äquivalent sind, treten die 6 Indol-NH-Resonanzen im denaturierten Protein als eine einzige, gut aufgelöste Linie bei −10 ppm auf (Abb. 5C). In der

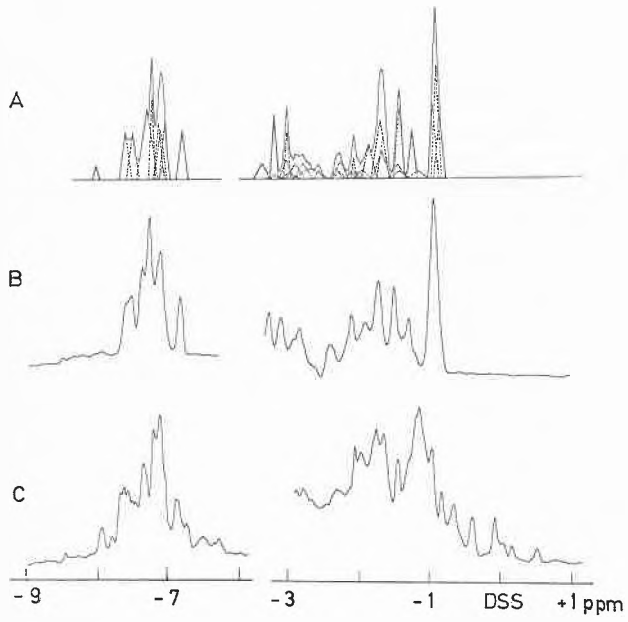


Abb. 4. NMR-Spektren von Lysozym bei 220 Megahertz. A: Summe der Resonanzen der im HEW-Lysozym enthaltenen Aminosäuren. Dieses Spektrum wurde unter Annahme einer schematischen Linienform und mit Berücksichtigung der für das Protein beobachteten Linienbreiten aus der Aminosäuresequenz und den Spektren der individuellen Aminosäuren berechnet. B: Lysozym in der Random-Coil-Konfiguration bei 80 °C. C: Natives Lysozym bei 65 °C. Die Spektren B und C wurden an 10prozentigen Lösungen in D_2O bei $pD = 5{,}0$ gemessen. Der aromatische Spektralbereich ist in A und B vierfach, in C 2,3fach verstärkt dargestellt (Referenz [23])

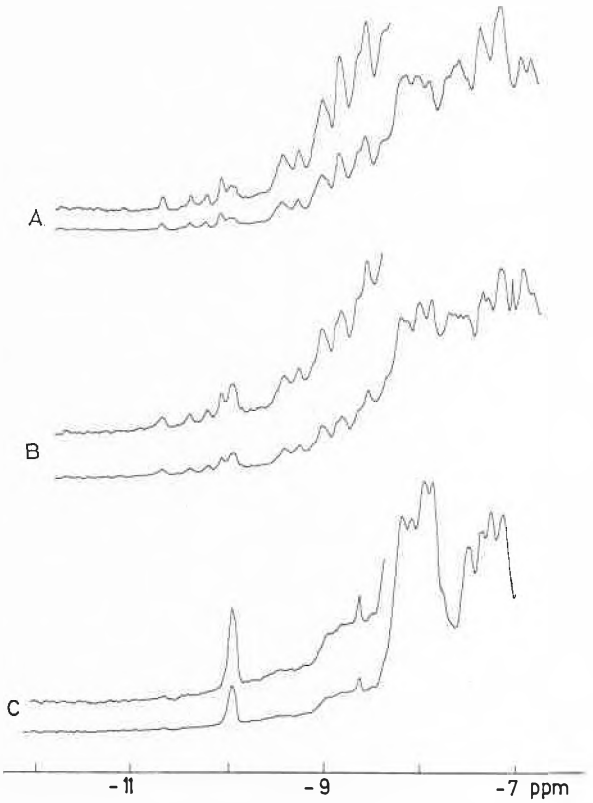


Abb. 5. NMR-Spektren von HEW-Lysozym zwischen −7 und −12 ppm, wo die aromatischen CH-Protonen und die Amidprotonen auftreten. A: Native Konformation bei 65 °C. B: Teilweise denaturiert bei 67 °C. C: Random-Coil-Konformation bei 71 °C. Die Spektren wurden an 15prozentigen Lösungen in H_2O, $pH = 3{,}3$, bei 220 Megahertz aufgenommen. Zwischen −8 und −12 ppm sind die Spektren mit zwei verschiedenen Verstärkungsfaktoren wiedergegeben. Die Indol-NH-Resonanzen der Tryptophanylreste sind im Bereich von etwa −9,7 bis −11,0 ppm zu beobachten (Referenz [23])

nativen Konformation sind die Umgebungen der einzelnen Tryptophanylreste etwas verschieden, so daß diese auch magnetisch nicht mehr äquivalent sind. Man kann zwischen −10 und −11 ppm fünf Resonanzen unterscheiden, von denen jede einem Indol-NH-Proton entspricht (Abb. 5A). Die sechste Indol-NH-Resonanz wurde wahrscheinlich in die Region der übrigen Amidprotonen bei höherem Feld verschoben und konnte noch nicht mit Sicherheit identifiziert werden [23].

Ein auffälliger Unterschied zwischen den Spektren des nativen und des denaturierten Lysozyms ist bei −0,9 ppm zu beobachten. Die intensive Absorptionsbande in der Random-Coil-Form (Abb. 4 B) entspricht den Methylresonanzen der aliphatischen Aminosäureseitenketten, die magnetisch annähernd äquivalent sind. Im nativen Lysozym ist die Resonanzintensität in dieser Position wesentlich geringer, und es treten neue Linien bei höherem und tieferem Feld auf. Dies wurde dadurch erklärt, daß sich die Methylgruppen zum Teil in der Nähe von aromatischen Aminosäuren befinden und ihre Resonanzen durch Ringstromeffekte beträchtlich verschoben werden (vgl. Abbildungen 1 und 3). Verschiedene Proteine unterscheiden sich gerade durch die spek-

tralen Eigenschaften in dieser Region besonders deutlich. So entspricht im Lysozym die Intensität der durch Ringstromeffekte in den Spektralbereich $-0{,}9$ bis $+1{,}0$ ppm verschobenen Resonanzen etwa 65 Protonen, währenddem im Spektrum von Ribonuklease, die eine mit Lysozym vergleichbare Zahl von aromatischen Ringen und aliphatischen Methylgruppen aufweist, überhaupt keine Resonanzen deutlich in diesen Bereich verschoben sind. Wechselwirkungen zwischen aliphatischen und aromatischen Aminosäureseitenketten scheinen demnach in verschiedenen Proteinmolekülen von recht unterschiedlicher Bedeutung zu sein.

Interessante Resultate wurden durch Messungen an teilweise denaturierten Lösungen von Lysozym erhalten. Zwischen 65 und 75 °C wird Lysozym reversibel denaturiert, wobei in der Random-Coil-Konfiguration die vier Disulfidbrücken erhalten bleiben. Während der Denaturierung wurden immer nur Resonanzen von zwei Proteinkonformationen beobachtet. So sind in einer teilweise denaturierten Lysozym-Lösung die Indol-NH-Resonanzen der nativen Konformation neben der Resonanz des denaturierten Proteins zu beobachten (Abb. 5 B). Da die Positionen entsprechender Resonanzen in den Spektren A und B (Abb. 5) nicht variieren, scheint es unwahrscheinlich, daß eine oder mehrere «Übergangsstrukturen» in schnellem Austausch mit den zwei beobachteten Konformationen vorliegen*. McDonald und Phillips schlagen für die Interpretation dieser Daten ein Modell für die Denaturierung von Lysozym vor, in dem die native Form und die Random-Coil-Konformation in einem kooperativen Gleichgewicht vorliegen[23]. Die mittlere Lebensdauer in den zwei Zuständen wäre dann etwa 10 Millisekunden. Sie kann nicht kürzer sein, weil sonst in den teilweise denaturierten Lösungen an Stelle der Resonanzen der nativen Form und der Random-Coil-Konformation nur ein ausgemitteltes Spektrum auftreten würde*. Weitere Beobachtungen scheinen darauf hinzuweisen, daß die Lebensdauer auch nicht wesentlich länger sein kann als diese untere Grenze.

In den vorgehend beschriebenen Versuchen wurden vor allem Verschiebungen der Positionen einer relativ kleinen Zahl von aufgelösten Resonanzen ausgewertet. Da die diesen Linien entsprechenden Protonen in bezug auf die Aminosäuresequenz und die räumliche Struktur über das ganze Protein verteilt sind, dürften diese Beobachtungen das Verhalten des Moleküls als Ganzes gut wiedergeben. Eine etwas allgemeinere Methode hat Cohen Addad[24] zur Untersuchung der Denaturierung von Ribonuklease entwickelt. Er hat einen von der Linienbreite der individuellen Resonanzen unabhängigen Parameter Ω aus dem ersten Moment des aromatischen Bereiches des NMR-Spektrums abgeleitet und gezeigt, daß die Denaturierung durch Messung dieser Größe verfolgt werden kann, auch wenn die einzelnen Resonanzen im NMR-Spektrum nicht gut aufgelöst sind.

Experimente mit Ribonuklease

Die bei der Denaturierung von Proteinen beobachteten spektralen Änderungen entsprechen drastischen Veränderungen der Molekülkonformation. Die NMR-Methode ist aber auch geeignet zum Nachweis von subtilen strukturellen Modifikationen, wie sie durch Veränderung der Ionenstärke und der Protonenaktivität oder durch Wechselwirkungen mit einem Substrat oder Regulator hervorgerufen werden. Dies soll mit einigen Messungen an Ribonuklease A illustriert werden.

Ribonuklease A vom Rind besteht aus einer Polypeptidkette von 124 Aminosäureresten, die in den Positionen 12, 48, 105 und 119 vier Histidylreste enthält. Die Histidylgruppen 12 und 119 bilden einen Teil des aktiven Zentrums im Molekül[25, 26]. Es ist auch bekannt, daß die enzymatische Aktivität der Ribonuklease durch gewisse Mononukleotide inhibiert werden kann.

Im NMR-Spektrum von Ribonuklease wurden die Resonanzen der vier Histidylreste besonders eingehend untersucht. Die Resonanzen der C_2-Protonen der Imidazolringe werden als gut aufgelöste Linien zwischen $-8{,}5$

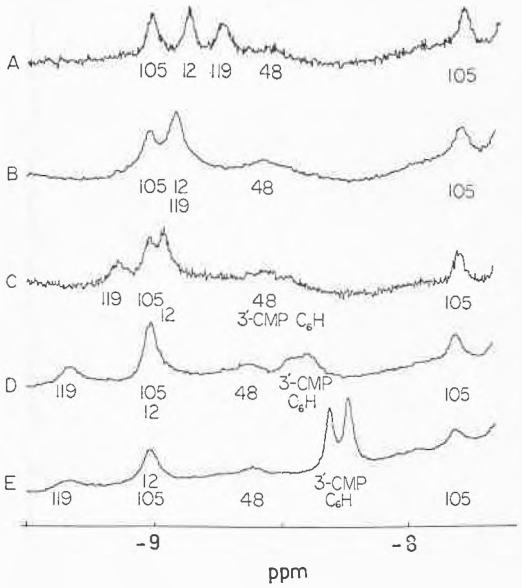


Abb. 6. NMR-Spektren von Ribonuklease A zwischen $-7{,}5$ und $-9{,}5$ ppm bei 100 Megahertz. Die Spektren wurden bei 32 °C an Lösungen von 0,0065-M Ribonuklease A und 0,2-M NaCl in D_2O, $pD = 5{,}9$, nach Zugabe der folgenden Konzentrationen des Inhibitors Cytidin-3′-Monophosphat (3′-CMP) gemessen: A = kein 3′-CMP, B = 0,002-M, C = 0,005-M, D = 0,010-M und E = 0,030-M. Das Verhältnis von Signal zu Rauschen wurde durch Aufsummieren der Spektren in einem Kleincomputer (CAT) verbessert. Die Resonanz 105 bei $-7{,}8$ ppm entspricht dem C_4-Proton am Imidazolring des Histidins in Position 105. Die mit 48, 119, 12 und 105 bezeichneten Linien zwischen $-8{,}5$ und $-9{,}1$ ppm entsprechen den C_2-Imidazolprotonen dieser Histidylreste (Referenz [27])

* Eine Diskussion der Ermittlung von kinetischen Parametern mit NMR-Messungen kann z. B. in Referenz[15], Seiten 183–210, gefunden werden.

[24] J. P. Cohen Addad, *J. Mol. Biol. 50* (1970) 595.

[25] A. M. Crestfield, W. H. Stein und S. Moore, *J. Biol. Chem. 238* (1963) 2413.

[26] G. Kartha, J. Bello und D. Harker, *Nature 213* (1967) 862.

und −9,2 ppm beobachtet, und eine der C_4-Imidazolresonanzen tritt bei −7,8 ppm auf (Abb. 6A). Durch geschickte Kombination von NMR-Messungen und chemischen Untersuchungen konnten MEADOWS und JARDETZKY[27] die einzelnen Linien den verschiedenen Histidylresten zuordnen (Abb. 6). Damit wurde es möglich, die *pK*-Werte der individuellen Histidylgruppen zu bestimmen und die Wechselwirkungen der Ribonuklease mit verschiedenen Inhibitormolekülen im Detail zu untersuchen.

Die Resonanzpositionen der Imidazolprotonen sind stark abhängig davon, ob der Imidazolring protoniert oder unprotoniert vorliegt. Deshalb kann die Titration der Histidylreste im *p*H-Bereich 5–8 durch NMR-Messungen verfolgt werden (Abb. 7)[28]. Die unterschiedliche Umgebung der vier Histidylreste im nativen Protein beeinflußt die Positionen der Imidazolresonanzen über den ganzen untersuchten *p*H-Bereich, so daß vier individuelle *p*K-Werte ermittelt werden konnten. Die ungewöhnliche Resonanzposition von Histidin-48 im sauren Bereich wurde dadurch erklärt, daß dieser Histidylrest im Innern des Moleküls begraben ist, während die übrigen drei Histidylgruppen relativ nahe der Molekülloberfläche lokalisiert sind[26]. Diese Anwendung der NMR-Methode dürfte von allgemeinem Interesse sein, denn es ist kaum zu erwarten, daß man in naher Zukunft mit einer anderen Technik die *p*K-Werte von spezifischen Aminosäureresten in nativen Proteinen mit vergleichbarer Genauigkeit bestimmen kann.

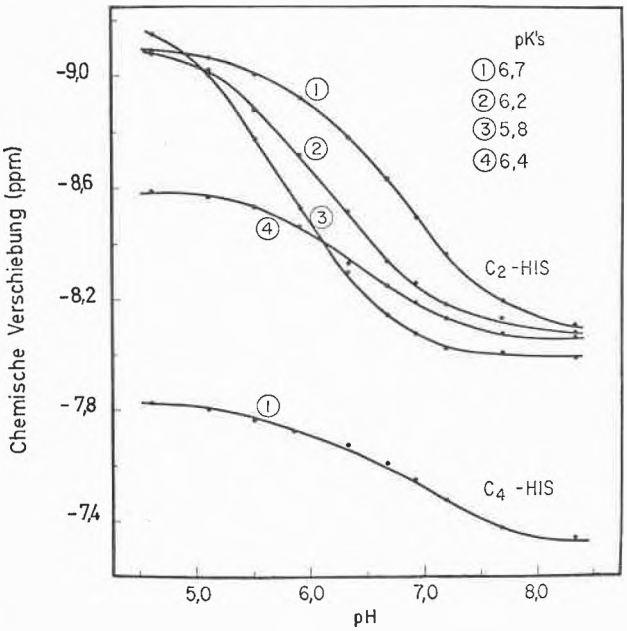


Abb. 7. Titrationskurven für die vier Histidylreste der Ribonuklease A in 0,2-M Natriumacetat bei 32°C. Die Resonanzpositionen sind gegen den *p*H-Wert (*p*H-Meter-Ablesung in D_2O) aufgetragen. Die *pK*-Werte wurden wie folgt zugeordnet: 1 = His − 105, 2 = His − 12, 3 = His − 119 und 4 = His − 48 (Referenz [28])

[27] D.H. MEADOWS und O. JARDETZKY, *Proc. Nat. Acad. Sci. US 61* (1968) 406.

[28] D.H. MEADOWS, O. JARDETZKY, R.M. EPAND, H.H. RÜTERJANS und H.A. SCHERAGA, *Proc. Nat. Acad. Sci. US 60* (1968) 766.

Das Spektrum der Histidylresonanzen der Ribonuklease wird auch verändert, wenn man das Enzym mit verschiedenen Inhibitoren reagieren läßt. Zum Beispiel werden die Resonanzen der Histidylgruppen 12 und 119 durch Zugabe von Cytidin-3′-Monophosphat (3′-CMP) stark verschoben, während die übrigen Linien praktisch nicht beeinflußt werden (Abb. 6, B bis E). Da die Gruppen 12 und 119 im aktiven Zentrum des Enzyms lokalisiert sind[25, 26], ergibt diese Beobachtung einen weiteren Hinweis darauf, daß der Inhibitor direkt mit dem aktiven Zentrum in Wechselwirkung tritt. Auf Grund der Spektren in Abb. 6 und entsprechenden Messungen mit anderen Inhibitormolekülen haben JARDETZKY und seine Mitarbeiter detaillierte Modelle für die Ribonuklease-Inhibitorkomplexe entwickelt[16], die auch mit den durch röntgenographische Untersuchungen gefundenen Strukturen kompatibel sind.

Strukturelle Studien an Hämoproteinen

Wie der Name andeutet, bestehen Hämoproteine aus Polypeptidketten und Hämgruppen. Sie versehen als Transportproteine und Enzyme eine Reihe von wichtigen biologischen Funktionen. Die Protonenresonanzspektren von Hämoproteinen sind unter gewissen Bedingungen besonders gut aufgelöst, was NMR-Untersuchungen auch an relativ großen Molekülen (z. B. Hämoglobin mit einem Molekulargewicht von 65 000[29, 30]) ermöglicht. Das Auftreten von ungewöhnlichen Resonanzpositionen ist einerseits auf die Ringstromeffekte der Hämgruppen und andererseits auf die ungepaarten Elektronen des Hämeisens zurückzuführen (Abb. 1). Die durch paramagnetische Effekte bewirkten «Hyperfeinverschiebungen» können im allgemeinen auf Grund ihrer Temperaturabhängigkeit identifiziert werden[21].

Cyanoferrimyoglobin wurde besonders eingehend untersucht. Es zeigte sich, daß viele der durch paramagnetische Effekte verschobenen Resonanzen der Hämgruppe und dem axialen Histidylrest (Abb. 2) zuzuordnen sind. Durch Vergleich mit Eisen(III)-Porphyrinkomplexen[31] und mit chemisch modifizierten Myoglobinderivaten[32, 33] konnten diese Linien bestimmten Protonen zugeordnet werden. Zum Beispiel entsprechen die vier Resonanzen bei −26,1, −17,7, −13,1 und −12,1 ppm den vier Methylgruppen von Protohäm IX (Abb. 2). Da der Kontaktanteil der Hyperfeinverschiebungen der Spindichte auf den den beobachteten Protonen benachbarten Ringkohlenstoffatomen proportional ist, kann man auf Grund der NMR-Messungen das Ausmaß der Elektro-

[29] K. WÜTHRICH, R.G. SHULMAN und T. YAMANE, *Proc. Nat. Acad. Sci. US 61* (1968) 1199.

[30] R.J. KURLAND, D.G. DAVIS und C. HO, *J. Amer. Chem. Soc. 90* (1968) 2700.

[31] K. WÜTHRICH, R.G. SHULMAN, B.J. WYLUDA und W.S. CAUGHEY, *Proc. Nat. Acad. Sci. US 62* (1969) 636.

[32] R.G. SHULMAN, K. WÜTHRICH, T. YAMANE, E. ANTONINI und M. BRUNORI, *Proc. Nat. Acad. Sci. US 63* (1969) 623.

[33] K. WÜTHRICH, R.G. SHULMAN, T. YAMANE, B.J. WYLUDA, T.E. HUGLI und F.R.N. GURD, *J. Biol. Chem. 245* (1970) 1947.

nenspindelokalisation vom Eisen in den Porphyrinring und die Symmetrie der elektronischen Wellenfunktionen in der Hämgruppe berechnen[14]. Diese Größen können durch die Umgebung des Häms stark beeinflußt werden und sind deshalb unter gewissen Bedingungen geeignet zum Nachweis von Veränderungen der Proteinkonformation.

Die großen Ringstromeffekte und der Paramagnetismus der Hämgruppe bilden die Grundlage der im folgenden beschriebenen Studien von Cytochrom c, einem Protein der Atmungskette, das als elektronenübertragender Oxydations-Reduktions-Träger wirkt. Cytochrom c besteht aus einer Polypeptidkette von 104 bis 112 Aminosäureresten (1) und einer Hämgruppe (Abb. 8), die durch zwei kovalente Bindungen mit der Peptidkette verbunden ist[34]. Die axialen Liganden des Hämeisens scheinen von besonderer Bedeutung zu sein für die biologische Funktion, die eng mit dem Wechsel zwischen der zwei- und der dreiwertigen Oxydationsstufe des Hämeisens zusammenhängt:

$$\text{Ferricytochrom c} + e^- \rightleftarrows \text{Ferrocytochrom c} \qquad (2)$$

Es war seit langem bekannt, daß die axialen Positionen durch zwei Aminosäurereste der Polypeptidkette belegt sind, die sich durch ein Stickstoff- oder Schwefelatom mit dem Eisen verbinden[34].

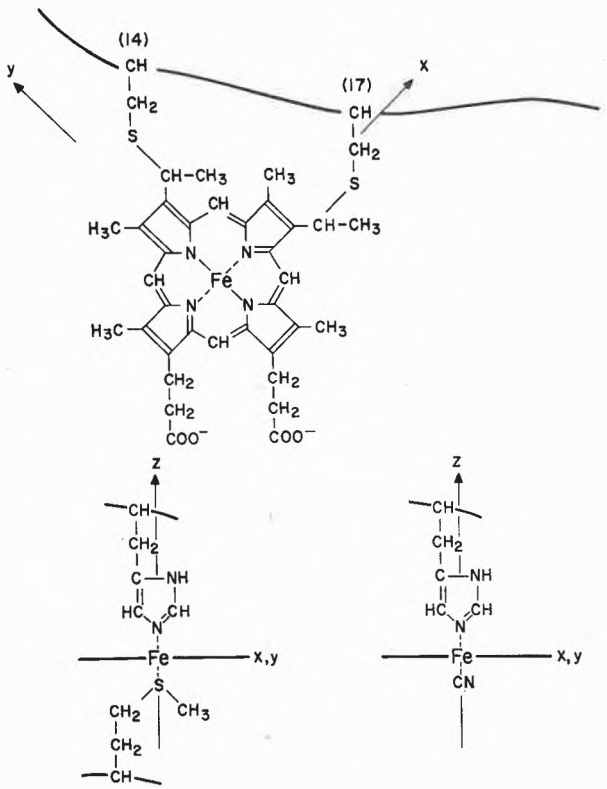


Abb. 8. Hämgruppe des Cytochroms c, die durch kovalente Bindungen mit den Cyteinylgruppen 14 und 17 der Polypeptidkette verbunden ist. Die im unteren Teil abgebildeten axialen Liganden des Hämeisens im nativen Cytochrom c und in den Cyanidkomplexen wurden durch die im Text beschriebenen Versuche identifiziert

[34] E. Margoliash und A. Schejter, *Advances Protein Chem. 21* (1966) 113.

Eine genaue Identifizierung dieser Aminosäuren war mit chemischen Methoden jedoch bisher nicht möglich[34]. Röntgenkristallographische Untersuchungen bei 4 Å Auflösung hatten gezeigt, daß in Einkristallen von Ferricytochrom c eine axiale Position durch Histidin-18 besetzt ist, währenddem der zweite axiale Ligand nicht mit Sicherheit identifiziert werden konnte[35]. Es wurde auch vorgeschlagen, daß die axialen Liganden im oxidierten und reduzierten Cytochrom c verschieden sein könnten[19, 34]. Wir haben deshalb versucht, die axialen Liganden in den Lösungsstrukturen von Ferrocytochrom c und Ferricytochrom c mit NMR-Messungen zu identifizieren.

Das NMR-Spektrum des paramagnetischen Ferricytochroms c enthält außerhalb des Spektralbereiches von 0 bis −10 ppm, der die für ein Protein charakteristischen Merkmale aufweist, eine größere Zahl von gut aufgelösten Linien mit Intensitäten von einem, zwei oder drei Protonen (Abb. 9)[36]. Auf Grund der Temperaturabhängigkeit des Spektrums konnte gezeigt werden, daß Resonanzen bei −34,0, −31,4, −10,3, 0,2, 2,1, 2,5 und 23,2 ppm, deren Intensitäten je drei Protonen entsprechen (Abb. 9), durch Kopplung mit dem ungepaarten Elektron verschoben werden. Demnach treten wenigstens fünf der sechs Methylgruppen des Häms (Abb. 8) zwischen −34 und +2,5 ppm auf. Auf Grund der Symmetrieeigenschaften der elektronischen Wellenfunktionen in der Hämgruppe kann dann gezeigt werden, daß die Resonanz bei +23,2 ppm nicht von Protonen des Häms herrühren kann und deshalb einem der axialen Liganden zuzuschreiben ist. Dieser axiale Ligand muß Methionin sein, das als einzige Aminosäure eine schwefel- oder stickstoffhaltige Seitenkette aufweist, die auch eine Methylgruppe enthält[36].

Im Spektrum des diamagnetischen Ferrocytochroms c sind vier Methylresonanzen bei 3,3, 0,7, 0,6 und 0,6 ppm, eine Resonanz von zwei Protonen bei −0,1 ppm und einzelne Protonen bei 3,7, 2,7, 1,9, 0,2 und −0,2 ppm zu beobachten (Abb. 9). Alle diese ungewöhnlichen Resonanzpositionen sind auf Ringstromverschiebungen zurückzuführen, wobei die Verschiebungen für die Resonanzen zwischen 1,9 und 3,7 ppm wenigstens 4 bis 5 ppm betragen[19]. Derart große Effekte sind denkbar für Protonen der axialen Liganden des Hämeisens oder für Protonen, die gleichzeitig den Ringstromfeldern mehrerer aromatischer Aminosäuren ausgesetzt wären. Eine Reihe von Experimenten mit den Cyanidkomplexen des Cytochroms c ermöglichte eine eindeutige Zuordnung dieser Resonanzen.

Im NMR-Spektrum des paramagnetischen Cyanoferricytochroms c sind die Positionen der durch das ungepaarte Elektron verschobenen Resonanzen deutlich verschieden von den entsprechenden Resonanzpositionen

[35] R. E. Dickerson, M. L. Kopka, J. E. Weinzierl, J. C. Varnum, D. Eisenberg und E. Margoliash, *J. Biol. Chem. 242* (1967) 3015.
[36] K. Wüthrich, *Proc. Nat. Acad. Sci. US 63* (1969) 1071.

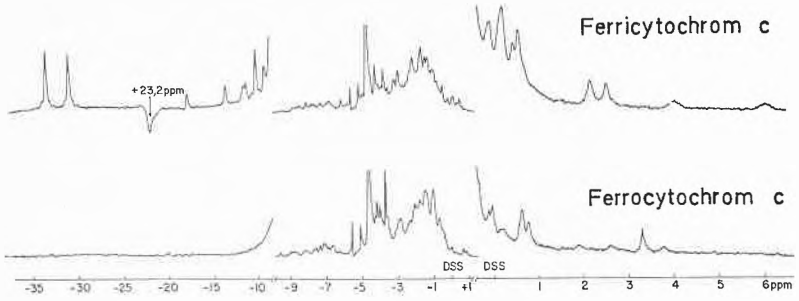


Abb. 9. NMR-Spektren von Guanaco-Ferricytochrome c und -Ferrocytochrom c bei 220 Megahertz. Die Spektren wurden an 0,01-M Lösungen in deuteriertem Phosphatpuffer, $pD = 7{,}0$, bei 35 °C aufgenommen. Die drei Spektralbereiche sind mit verschiedenen horizontalen und vertikalen Maßstäben wiedergegeben (vgl. Abb. 2). Aus technischen Gründen wurde die + 23,2-ppm-Resonanz mit negativem Vorzeichen bei tiefem Feld beobachtet (Referenz[36])

im Ferricytochrom c[36]. Deshalb kann die Komplexbildungsreaktion

$$\text{Ferricytochrom c} + CN^- \rightleftarrows \text{Cyanoferricytochrom c} \quad (3)$$

im NMR-Spektrum verfolgt werden[37]. Nach Zugabe einer geringen Menge KCN zu einer Ferricytochrom-c-Lösung weist das NMR-Spektrum neben den Ferricytochromresonanzen einige neue Linien auf (Abb. 10). Wenn ein Äquivalent KCN zugefügt wird, ist nur noch das neue Spektrum zu beobachten (Abb. 10), das sich bei weiterer Cyanidzugabe nicht mehr verändert. Dies zeigt, daß ein 1 : 1-Komplex gebildet wird, in dem offenbar einer der axialen Aminosäurereste durch Cyanid ersetzt ist. Entsprechen nun die im reduzierten Cytochrom c zwischen 1,9 und 3,7 ppm beobachteten Linien dieser

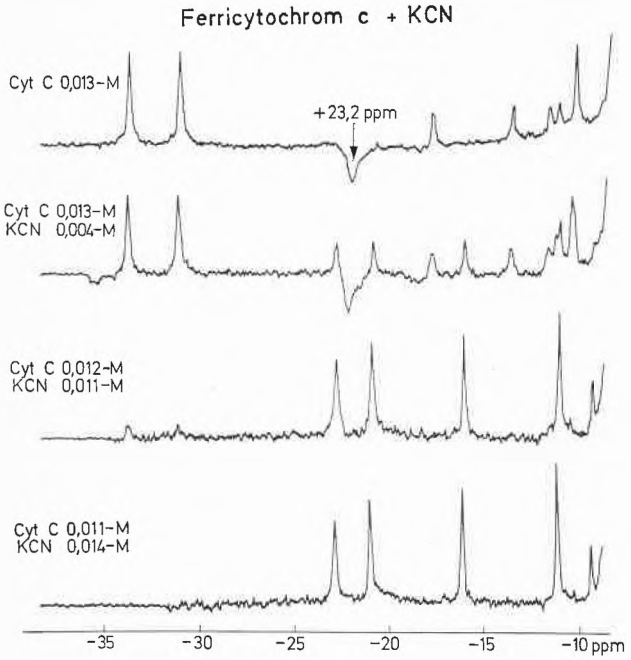


Abb. 10. Spektralbereich von − 10 bis − 35 ppm der NMR-Spektren in Lösungen von Ferricytochrom c und KCN bei 220 Megahertz. $pD = 7{,}0$, $T = 35$ °C. Auf Grund der relativen Intensitäten der Resonanzen von Ferricytochrom c (oberstes Spektrum) und Cyanoferricytochrom c (unterstes Spektrum) kann der Verlauf der Komplexbildung während der schrittweisen Zugabe von KCN verfolgt werden (Referenz[37])

[37] K. WÜTHRICH, *Proceedings of the Fourth Johnson Research Foundation Colloquium, April 19–21, 1969*, Academic Press, New York (im Druck).

Aminosäure, wird das diamagnetische Cyanoferrocytochrom c dort keine Linien aufweisen (die Protonen der Aminosäure sind nicht mehr im Zentrum des Ringstromfeldes der Hämgruppe, Abb. 3 und 8). Nach der Reduktion des Cyanoferricytochroms c

$$\text{Cyanoferricytochrom c} + e^- \rightleftarrows \text{Cyanoferrocytochrom c} \quad (4)$$

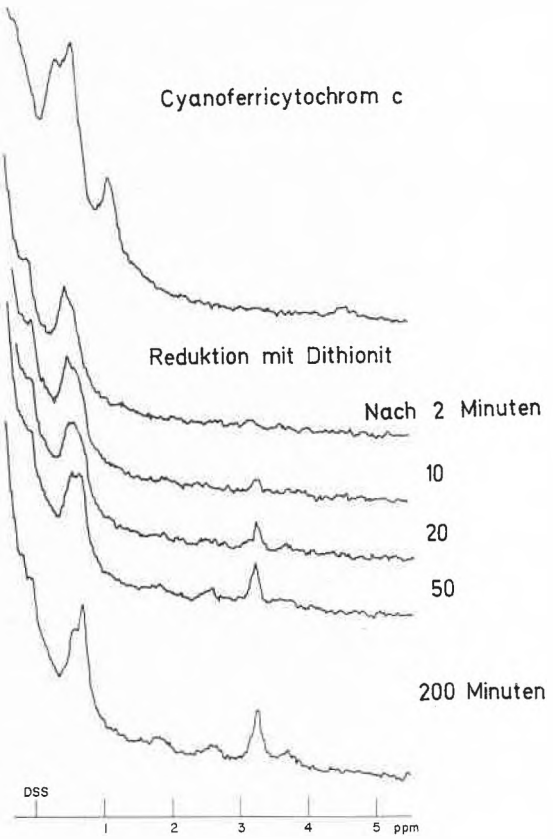


Abb. 11. Spektralbereich von 0 bis + 5 ppm in den NMR-Spektren von Cyanoferricytochrom c und den nach Zugabe von Dithionit entstehenden Reduktionsprodukten. Das als Primärprodukt auftretende Cyanoferrocytochrom c ist nicht stabil und zerfällt in einer langsamen Reaktion unter Bildung von Ferrocytochrom c und Cyanidionen. $pD = 7{,}0$, $T = 9$ °C (Referenz[36])

wurden wirklich keine Resonanzen bei höherem Feld als + 0,7 ppm beobachtet (Abb. 11). Cyanoferrocytochrom c ist jedoch nicht stabil und zerfällt in einer langsamen Reaktion[38], in deren Verlauf die durch Cyanid

[38] P. GEORGE und A. SCHEITER, *J. Biol. Chem. 239* (1964) 1504.

besetzte axiale Position wieder von dem im nativen Cytochrom c gebundenen Liganden eingenommen wird.

$$\text{Cyanoferrocytochrom c} \rightleftarrows \text{Ferrocytochrom c} + CN^- \quad (5)$$

Das Auftreten einer Methylresonanz bei 3,3 ppm im Verlaufe der Komplexdissoziation (5) (Abb. 11) weist darauf hin, daß dieser axiale Ligand ein Methionylrest ist.

Ausgehend von der wohl berechtigten Annahme, daß die in Einkristallen beobachtete Histidylkoordination am Hämeisen[35] auch in der Lösungsstruktur von Ferricytochrom c vorliegt, zeigten diese NMR-Daten, daß die axialen Positionen des Hämeisens im oxydierten und reduzierten Cytochrom c durch Histidin und Methionin eingenommen werden, da ja nur Methionin durch Cyanidionen aus der Bindung mit dem Hämeisen verdrängt wird (Abb. 8). Durch Weiterführung der NMR-Studien mit chemisch modifizierten Cytochromen c konnten in der Folge Zusammenhänge zwischen der Proteinkonformation und der biologischen Aktivität im Detail untersucht werden[39]. Es wurden in der Zwischenzeit auch Kernspinrelaxationsstudien durchgeführt, die ebenfalls zeigen, daß Methionin in beiden Oxydationsstufen gebunden ist[14, 40]. Neue Röntgenanalysen bei 2,8 Å Auflösung ergaben, daß die zweite axiale Position des Hämeisens in Einkristallen von Ferricytochrom c durch den Methionylrest in der Position 80 eingenommen wird[41], was bereits auf Grund von NMR-Studien an Cytochromen c von verschiedenen Spezies vorgeschlagen worden war[37, 42].

[39] K. Wüthrich, I. Aviram und A. Schejter, vorgetragen am 4th International Congress on Magnetic Resonance in Biological Systems, Oxford (England), 26. August bis 2. September 1970.
[40] R. K. Gupta und A. G. Redfield, *Science* (im Druck). Private Mitteilung.
[41] R. E. Dickerson, T. Takano, D. E. Eisenberg, O. B. Kallai, L. Samson, A. Cooper und E. Margoliash, *J. Biol. Chem.* (im Druck). Private Mitteilung von Dr. Dickerson.
[42] C. C. McDonald, W. D. Phillips und S. N. Vinogradov, *Biochem. Biophys. Res. Comm. 36* (1969) 442.

Zukunftsaussichten

Es ist vorauszusehen, daß die Anwendung der NMR-Spektroskopie auf Probleme der Biochemie und der Molekularbiologie in nächster Zukunft weiter an Bedeutung gewinnen wird. Dazu dürften Fortschritte in der Apparatetechnik und in der Chemie der Biopolymeren zu etwa gleichen Teilen beitragen.

Apparatetechnische Fortschritte (Vergrößerung des Probenvolumens, Einführung des Fourier-Transformationsverfahrens[43]) werden die Sensitivität der neuen Spektrometer um wenigstens eine, unter Umständen mehrere Größenordnungen verbessern. Dies wird die Aufnahmezeiten für Protonenresonanzspektren verkürzen und eine breitere Anwendung der Spektroskopie mit anderen Kernen, z. B. ^{13}C und ^{15}N, ermöglichen. Mit diesen Kernen dürfte die spektrale Auflösung keine besonderen Probleme mehr stellen. Es ist auch bekannt, daß die Resonanzen von ^{13}C (und anderen Kernen) wesentlich empfindlicher sind auf gewisse Veränderungen der Molekülstruktur als die Protonenresonanzen[15]. Die spektrale Auflösung könnte aber vor allem durch chemische Modifikationen der Proteine verbessert werden. Zum Beispiel kann ein Teil der Aminosäuren deuteriert werden, um die Auflösung der Protonenresonanzspektren zu verbessern[44]. Die Fortschritte in der Synthese von Peptiden und Proteinen dürften auch ermöglichen, in genau definierten Positionen fluorierte oder mit ^{13}C oder ^{15}N angereicherte Aminosäuren einzubauen, die dann ohne Überlappung mit den Protonenresonanzen für NMR-Messungen zugänglich wären. Mit dem Einbau solcher Markierungen in funktionell wichtigen Positionen werden sich eine Vielzahl neuer Möglichkeiten für NMR-Studien in biologischen Systemen ergeben.

[43] R. Ernst, *Advances in Magnetic Resonance* (ed. J. S. Waugh), Vol. 2, S. 1, Academic Press, New York 1966.
[44] J. L. Markley, I. Putter und O. Jardetzky, *Science 161* (1968) 1249.

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

Über die Struktur der Pyrimido(1,2-b)pyridazinone

Summary

Condensation of 3-Aminopyridazine with 1,3-dicarbonyl compounds to pyrimido(1,2-b)pyridazinones is described. The structure of these bicyclic products as well as the one of pyrido(1,2-a)pyrimidines is discussed and evidence from NMR spectra for their structure is presented especially on the basis of π-bond order and coupling constants correlation.

Einleitung

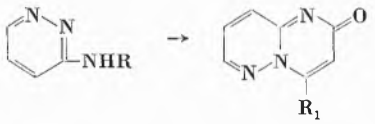
Als eine weitere Untersuchung des neulich beschriebenen bizyklischen Systems, des Pyrimido(1,2-b)pyridazin[1, 2], haben wir die Reaktion von 3-Aminopyridazinen und 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen untersucht. Obwohl die Analogie mit ähnlich verlaufenden Reaktionen bei 2-Aminopyridinen auf eine Struktur des zyklischen Produktes als ein 4-on vermuten ließ[3, 4], haben wir

[1] B. Stanovnik und M. Tišler, *Tetrahedron Letters 33* (1968).
[2] S. Ostroveršnik, B. Stanovnik und M. Tišler, *Croat. Chem. Acta 41* (1969) 135.
[3] H. Antaki und V. Petrow, *J. Chem. Soc. 1951*, 551.
[4] R. Adams und I. J. Pachter, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 5491.

die Reaktion bei Pyridazinen, insbesondere in bezug auf die lang verlaufende Auseinandersetzung über die Struktur der Pyrido(1,2-a)pyrimidone, näher untersucht.

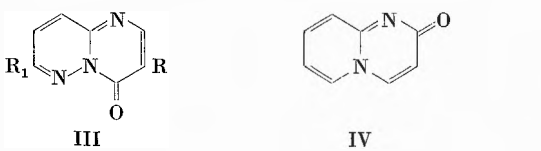
Synthese der Pyrimido(1,2-b)pyridazinone

3-Aminopyridazine reagieren mit β-Keto-Estern auch bei erhöhter Temperatur nicht, und erst beim Zusatz einer Base, z.B. Triäthylamin, konnte das Acylamino-Derivat (I, R = $COCH_2COCH_3$ oder $COCH_2COPh$) erfaßt werden. Unter Einfluß von heißer Polyphosphorsäure erfolgte danach die Zyklisierung zu II (R_1 = Me, Ph). Dasselbe zyklische 4-Methyl-Derivat (II, R_1 = Me) kann man auch aus 3-Aminopyridazin und Diketen oder in einer direkten Reaktion mit Acetessigester in Gegenwart von Polyphosphorsäure erhalten. In ähnlicher Weise kann man auch andere Verbindungen dieser Klasse darstellen. Das Grundsystem (II, R_1 = H) wurde in einer analogen Reaktionsfolge durch Kondensation von 3-Aminopyridazin mit Oxalessigsäure-Ester, nachfolgender Verseifung des Ester (II, R_1 = COOEt) und Decarboxylierung der Säure (II, R_1 = COOH) erhalten.



I II

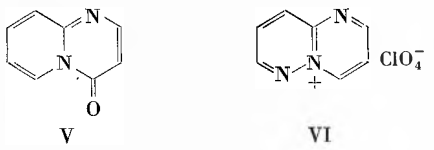
Den zyklischen Produkten schreiben wir auf Grund folgender Beobachtungen die Struktur der 2-one (II) zu. Wie neulich gezeigt wurde[5], kann man eine Abhängigkeit der Kopplungskonstante für sich in *ortho*-Stellung befindende Wasserstoffatome, J_{ortho}, von der π-Bindungsordnung, p_{ij}, auch bei biheterozyklischen Verbindungen feststellen. Bei der Berechnung der p_{ij}-Werte[6] für Pyrimido(1,2-b)pyridazin-2-on (II, R_1 = H) und -4-on (III, R = R_1 = H) sowie für die isomeren Pyrido-(1,2-a)pyrimidin-2-on (IV) und -4-on (V) erhält man einen größeren p_{ij}-Wert für die 3,4-Bindung der 2-one als für die 2,3-Bindung der isomeren 4-one (Tabelle 1). Eine analoge Abhängigkeit von Kopplungskonstanten konnte auch in allen anderen Fällen beobachtet werden.



III IV

[5] A.J. Boulton, P.J. Halls und A.R. Katritzky, *Org. Magnet. Reson. 1* (1969) 311.

[6] p_{ij}-Werte für alle Systeme wurden nach der Hückelschen HMO-Methode berechnet. Dabei wurden die von Streitwieser (*Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, 1961) vorgeschlagenen Parameter benutzt.



V VI

Tabelle 1

Verbindung	π-Bindungsordnung 2,3-Bindung	3,4-Bindung	Kopplungskonstanten $J_{2,3}$	$J_{3,4}$	$J_{4,9}$
II, R_1 = H	0,4845	0,8057		6,3	0,1
III, R = R_1 = H	0,6614	0,4922			
IV	0,4886	0,8135		7,5	0,1
V	0,6627	0,5423	6,2		
VI	0,6124	0,7153	4,5	6,7	0,9

Dieselben Regelmäßigkeiten kann man auch beim völlig aromatischen Pyrimido(1,2-b)pyridazinium-Perchlorat (VI) beobachten, das erstmalig aus 3-Aminopyridazin und 1,1,3,3-Tetraäthoxypropan in Gegenwart von Polyphosphorsäure synthetisiert wurde. Die Anwendung von Polyphosphorsäure als Zyklisierungsmittel erwies sich auch bei der Synthese von isomeren 4-onen (III) als vorteilhaft. So konnte z.B. die Reaktion von 3-Amino-6-chlorpyridazin mit Äthoxymethylenmalonsäureester, die vorher nur das Zwischenprodukt ergeben hatte[1], bis zum zyklischen Produkt (III, R = COOEt, R_1 = Cl) geführt werden.

Eine zusätzliche Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen den isomeren -onen bietet die Kopplungskonstante $J_{4,9}$, die nur bei in Stellung 4 und 9 unsubstituierten Pyrimido(1,2-b)pyridazinen und Pyrido(1,2-a)pyrimidinen, nicht aber bei den isomeren 4-onen auftritt. In ähnlicher Weise wurde bei den 4-Methyl-Verbindungen eine zwar kleine Kopplungskonstante $J_{3,4\text{-Me}}$ beobachtet (0,4 bis 0.8), während im Falle der 2-Methyl-Derivate keine Kopplung $J_{3,2\text{-Me}}$, bemerkt werden konnte. Auf Grund aller dieser Beobachtungen ist die Struktur der Pyrido(1,2-a)pyrimidone, die aus 2-Aminopyridin und Diketen[7] oder Acetessigester[8] erhalten werden, tatsächlich die der 4-one, und nicht der 2-one, wie früher vermutet wurde. Zur Zeit sind wir mit eingehenderen Untersuchungen über den Verlauf der Zyklisierung bei den erwähnten und ähnlichen Systemen beschäftigt.

A. Pollak, B. Stanovnik und M. Tišler

Institut für organische Chemie der Universität Ljubljana, 6 Murnikova, Ljubljana (Jugoslavija)

[7] G. Stöckelmann, H. Specker und W. Riepe, *Chem. Ber. 102* (1969) 455.

[8] M. Shur und S.S. Israelstam, *J. Org. Chem. 33* (1968) 3015.

*Contribution à l'étude de la séparation et du dosage de traces d'hafnium dans le scandium**

Summary

The authors present a rapid destructive method for the determination of hafnium traces in scandium. The separation of Hf and Sc as sulphuric complexes is performed on anion-exchanger. After separation Hf is determined by neutron activation analysis.

Based on experimental results an hypothesis has been made about the presence of a fourth sulphuric complex of hafnium.

Le problème du dosage de traces d'hafnium dans le scandium s'est posé il y a un an environ, lorsque des alliages de ces deux métaux ont été expérimentés avec succès en astronautique. Nous avons alors pensé mettre au point une méthode rapide de dosage de l'hafnium en présence de grandes quantités de scandium. Cette méthode peut s'appliquer à des séries de dosages. L'analyse non-destructive par activation aux neutrons thermiques, basée sur la formation de radioisotopes de périodes courtes, n'est pas applicable ici en raison de la formation simultanée d'hafnium-179m ($T_{½}$ = 19 s; $E\gamma$ = 0,16 MeV) et de scandium ($T_{½}$ = 19 s; $E\gamma$ = 0,15 MeV). C'est pourquoi nous avons eu recours à une séparation chimique préalable des deux éléments.

Nous avons choisi la séparation par échangeur d'ions sur colonne. Cette méthode, d'un rendement satisfaisant et demandant peu de manipulations, présente une sélectivité élevée et peut être facilement automatisée.

Le procédé utilise le partage des complexes sulfate anioniques d'hafnium et de scandium, entre une résine échangeur d'anions chargée d'ions sulfate et une solution sulfurique.

Une étude a montré que les coefficients de partage à l'équilibre sont suffisamment différents pour permettre une bonne séparation. En pratique, nous avons pu séparer et doser 1 ppm d'hafnium dans le scandium avec une erreur $\leq$ 10%. La durée totale de l'analyse, séparation, élution, activation et sortie des résultats n'excède pas une heure.

Une brève étude théorique nous a permis en outre de formuler une hypothèse sur la structure des complexes formés entre l'hafnium et l'ion sulfate. On admet généralement que l'hafnium forme avec l'ion SO_4^{2-}, trois complexes stables: $HfSO_4^{2+}$, $Hf(SO_4)_2$ et $[Hf(SO_4)_3]^{2-}$.

Nous avons établi une relation entre le coefficient de distribution apparent de l'hafnium et la concentration en sulfate de la solution en tenant compte de ces trois complexes.

Des valeurs du coefficient de distribution apparent de l'hafnium, calculées au moyen de cette équation ont été portées sur un graphique linéaire en fonction de la concentration en sulfate de la solution. Nous avons alors constaté que la courbe expérimentale ne peut être approximée correctement par des termes s'étendant jusqu'au 3e degré, mais bien par une équation de degré supérieur.

Nous formulons à ce propos l'hypothèse suivante: en présence d'un grand excès d'ions sulfate et en milieu relativement peu acide, il y aurait formation d'un second complexe anionique de l'hafnium, vraisemblablement du type $[Hf(SO_4)_4]^{4-}$. Celui-ci n'est pas décrit dans la littérature, mais des complexes analogues ont été mis en évidence pour le zirconium et le thorium.

En tenant compte de la présence de ces quatre complexes, nous avons établi une nouvelle équation, donnant le coefficient de distribution apparent D'_{Hf} en fonction de la concentration en sulfate de la solution. Nous avons alors tracé une nouvelle courbe de distribution. Celle-ci est une approximation nettement meilleure de la courbe expérimentale, sauf pour des concentrations élevées de SO_4. Cet écart provient probablement du fait que nous n'avons pas tenu compte dans nos calculs, de l'action antagoniste des ions sulfate venant se fixer compétitivement sur la résine (voir figure 1).

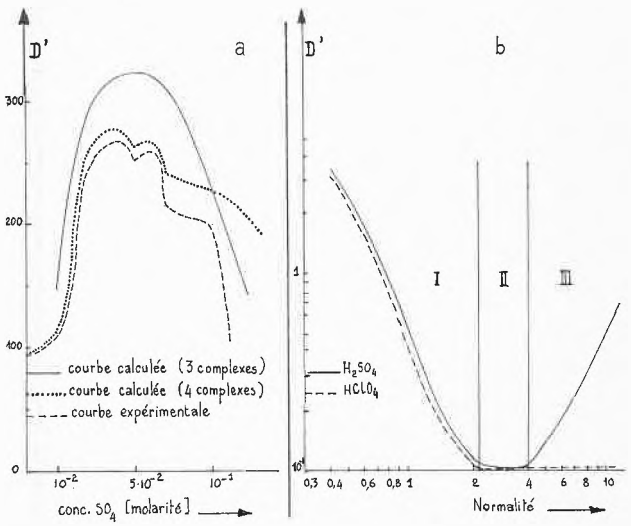


Fig. 1. Coefficient de distribution apparent de l'hafnium en fonction de la concentration
a) en sulfate à *p*H constant, b) en H_2SO_4 et $HClO_4$

Deux constatations expérimentales viennent appuyer l'hypothèse que nous avons faite au sujet de la présence d'un quatrième complexe hafnium–sulfate.

1) En traçant la courbe du coefficient de distribution apparent de l'hafnium pour des concentrations élevées d'acide (voir figure 1) on constate: a) qu'une

* Communication préliminaire.

augmentation de la concentration des protons par adjonction d'acide perchlorique ne modifie pas la forme de la courbe d'élution alors qu'une augmentation de la concentration des protons par adjonction d'acide sulfurique provoque une augmentation de la valeur du coefficient de distribution.

- Dans la première partie de la courbe (zone I), il y aurait formation successive des complexes $[Hf(SO_4)_3]H^-$ et $[Hf(SO_4)_3]H_2$, les deux courbes se superposent. Dans la zone II, nous nous trouverions en présence du complexe $[Hf(SO_4)_3]H_2$. On observe aussi la superposition des courbes.
- Finalement, dans la zone III, il y aurait, avec H_2SO_4, apparition d'un complexe du type $[Hf(SO_4)_4]H_n^{4-n}$ qui viendrait se fixer sur la résine.

2) La deuxième constatation est la suivante: en procédant à une électrolyse nous avons observé que, pour une même concentration d'hafnium:

- En milieu H_2SO_4 très dilué (0,25 M), il y a migration de l'hafnium vers l'anode ($[Hf(SO_4)]^{2-}$ et $[Hf(SO_4)_3]H^-$).
- En milieu H_2SO_4 plus concentré (1,5 M), il n'y a pour ainsi dire plus de migration ($[Hf(SO_4)_3]H_2$).
- En milieu H_2SO_4 concentré (4 M), il y a migration de l'hafnium vers l'anode ($[Hf(SO_4)_4]H_n^{4-n}$).

L. Balsenc, R. Beeler et W. Hærdi
Département de Chimie Analytique et
Laboratoires de Physique Nucléaire Expérimentale
de l'Université de Genève

*Elektroneninduzierte topotaktische Zersetzungsreaktionen anorganischer Verbindungen**

Summary

Electron microscopical samples may decompose under the influence of the electron beam. Such reactions are often topotactic. As examples, the electron induced decompositions of tin(IV)-sulfide and of copper(II)-hydroxide are discussed, of which the first is controlled by epitaxy on inner lattice planes, while the latter starts by nucleation on specific atom rows. A comparison with results on numerous other electron induced decomposition reactions shows that most of these are two or even only one dimensionally controlled. Therefore it becomes obvious that a three dimensional relation between the crystal structures of the compounds involved is by no means a necessary condition for topotaxy.

The differences between electron induced and thermal decompositions show that the former are not due to beam heating of the sample only, but that specific ionisation processes must be involved.

Mehrere Autoren haben bereits in der Anfangszeit der Elektronenmikroskopie festgestellt, daß sich elektronenmikroskopische Präparate unter dem Einfluß des Elektronenstrahls zersetzen. Diese Zersetzungen wurden jedoch auf Objekterwärmung infolge Übertragung kinetischer Energie der Elektronen auf das Präparat zurückgeführt und als unerwünschte Artefakte betrachtet. Erst in der zweiten Hälfte der fünfziger Jahre erschienen vereinzelte Arbeiten mit genaueren Untersuchungen derartiger Zersetzungsreaktionen. Dabei zeigte sich, daß sie fast immer streng topotaktisch verlaufen, d.h. die Produktkristalle entstehen in einer oder in wenigen kristallographisch äquivalenten Orientierungen in bezug auf den Eduktkristall, und die Reaktion umfaßt das gesamte Volumen des Kristalls. Die Möglichkeit, während der Reaktion Feinbereichs-Elektronenbeugungs-Diagramme zu registrieren, erlaubt eine direkte Verfolgung der mit topotaktischen Reaktionen verknüpften strukturellen Änderungen in den Kristallen. Das Produkt bildet am Ende der Reaktion meist Pseudomorphosen nach den Ausgangskristallen.

Wir haben eine Reihe ausgewählter elektroneninduzierter Zersetzungen verfolgt, um daraus Gesetzmäßigkeiten von allgemeiner Bedeutung für topotaktische Reaktionen, speziell für elektroneninduzierte, abzuleiten. Als besonders geeignet für diesen Zweck erwiesen sich Verbindungen, die in Schichten- oder Kettengittern kristallisieren, da die hier vorliegenden ausgezeichneten Strukturelemente reaktionslenkend wirken können und zudem solche Substanzen leicht in die für die elektronenmikroskopische Untersuchung benötigte Form dünner, durchstrahlbarer Lamellen zu bringen sind.

In dieser Arbeit werden zwei derartige Reaktionen näher diskutiert und anschließend unter Heranziehung weiterer Ergebnisse allgemeine Schlüsse gezogen.

Das erste Beispiel ist die elektroneninduzierte Zersetzung von Zinn(IV)-sulfid, SnS_2[1]. Dieses kristallisiert im Cadmiumjodid- oder C6-Typ. Bereits nach kurzer Bestrahlung treten im Elektronenbeugungsdiagramm neben den Reflexen des unzersetzten Sulfids schwache Zusatzpunkte in zwölffacher Symmetrie auf. Diese können elementarem, tetragonalem Zinn zugeordnet werden, das in drei kristallographisch äquivalenten Orientierungen zum Ausgangsprodukt vorliegt. Gleichzeitig beginnen sich im Kristallinnern Löcher auszubilden, deren Kanten bevorzugte Richtungen aufweisen (Abb. 1). Das verbleibende Material verändert sich in der Folge ebenfalls, bis es durch Braggsche Extinktionsbänder erneut als Einkristall charakterisiert wird. Dieses Sta-

* Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, 17. Oktober 1970, Basel.

[1] J. R. Günter und H. R. Oswald, *J. Appl. Crystallogr. 2* (1969) 196.

dium zeigt Abb. 2. Es entspricht lokal nur noch einer der drei vorher gefundenen Orientierungen von Zinn, da die beiden anderen im Laufe der Rekristallisation aufgezehrt worden sind. Die Topotaxiebeziehung der Reaktion lautet $(001)_{Sn}$ parallel $(001)_{SnS_2}$ und $[100]_{Sn}$ parallel $[100]_{SnS_2}$.

Abb. 1. Löcher mit kristallographischen Umrissen im Innern eines teilweise zersetzten Zinn(IV)-sulfid-Kristalls

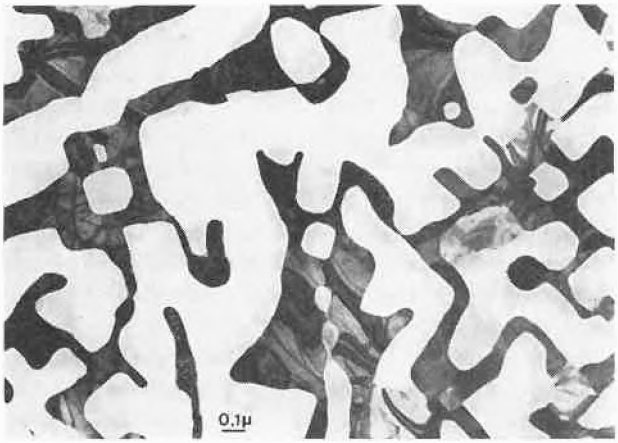


Abb. 2. Durch elektroneninduzierte Zersetzung von Zinn(IV)-sulfid hergestelltes, einkristallines Zinn

Als Ursache dieser Orientierungsbeziehung kommen zwei Reaktionsmechanismen in Frage. Die Reaktion kann, wie dies in der älteren Literatur über Topotaxie immer vorausgesetzt worden ist, durch eine Verwandtschaft der Kristallstrukturen von Edukt und Produkt in allen drei Raumrichtungen gelenkt werden. Andererseits bietet sich die Möglichkeit von epitaktischer Keimbildung auf inneren Gitterebenen als Erklärung an, was einer bloß zweidimensionalen Steuerung der Reaktion gleichkommt. Welche dieser beiden Möglichkeiten wirklich zutrifft, kann in diesem Fall sowohl theoretisch als auch experimentell nachgewiesen werden. Theoretische Berechnungen nach der Grenzflächentheorie von Bollmann haben gezeigt, daß die energetisch günstigste Anordnung von Zinn in Zinnsulfid unter der Annahme einer Anpassung der beiden Gitter in allen drei Richtungen nicht der im Experiment gefundenen entspricht, daß aber bei Annahme der (001)-Ebene von SnS_2 als Phasengrenzfläche, wie dies bei Epitaxie der Fall sein muß, die beobachtete Orientierung tatsächlich energetisch bevorzugt ist.

Eine experimentelle Bestätigung dieses Resultates kann durch Versuche über die Epitaxie von Zinn auf äußeren SnS_2-Oberflächen (001) erhalten werden. Tatsächlich wächst Zinn auch in diesem Fall in der gleichen Orientierung zum Sulfid auf, wie sie in der elektroneninduzierten Zersetzung beobachtet worden ist. Dies bestätigt die Annahme eines Reaktionsmechanismus mit epitaktischer Keimbildung auf inneren Gitterebenen des Ausgangskristalls.

Eine weitere interessante Eigenschaft der elektroneninduzierten Zersetzung von Zinn(IV)-sulfid ist ihr von dem der thermischen Zersetzung völlig verschiedener Reaktionsablauf. Während unter Elektronenbeschuß ohne Zwischenstufe direkt elementares Zinn entsteht, führt die thermische Zersetzung zu Sn_2S_3 und dann zu SnS, das sehr stabil ist und sich rein thermisch nicht zu elementarem Zinn zersetzen läßt.

Als zweites Beispiel soll die Zersetzung einer Verbindung mit Kettenstruktur, nämlich von Kupfer(II)-hydroxid, $Cu(OH)_2$, diskutiert werden[2]. Die Verfolgung des Feinbereichs-Elektronenbeugungs-Diagramms während der elektroneninduzierten Zersetzung zeigt bereits nach kurzer Bestrahlungszeit den Übergang der Einkristallbeugung von $Cu(OH)_2$ in ein Diagramm, das keiner definierten Zone irgendeiner bekannten Verbindung im System Kupfer/Sauerstoff/Wasser zugeordnet werden kann. Es läßt sich jedoch deuten, wenn man annimmt, daß sehr kleine Kriställchen von Kupfer(II)-oxid, CuO, vorliegen, deren reale [110]-Achsen alle parallel zueinander und zudem parellel zur [100]-Achse des Hydroxids liegen, die Kriställchen aber um diese Richtung als Drehachse mehr oder weniger verkippt sind.

Bei weiterer intensiver Bestrahlung verändert sich das Feinbereichs-Elektronenbeugungs-Diagramm nochmals, und zwar derart, daß es nun Kriställchen von Cu_2O, Kupfer(I)-oxid, mit parallelen [110]-Achsen und unterschiedlich starker Verkippung um diese Richtung, zugeordnet werden kann.

Diese experimentellen Befunde lassen sich wie folgt deuten:

Die Kristallstruktur von $Cu(OH)_2$ besteht aus gewellten Schichten von verzerrten Oktaedern parallel zu den Ebenen (010), mit Oktaederketten entlang der [100]-Achse. Sie ist der γ-FeOOH oder Lepidokrokit-Struktur verwandt. Die kürzesten Kupfer–Kupfer-Abstände von 2,95 Å liegen in Bändern entlang der [100]-Achse. Aus den Elektronenbeugungsdiagrammen geht

[2] J. R. Günter und H. R. Oswald, *J. Appl. Crystallogr.* 3 (1970) 21.

Tabelle 1. Zusammenfassung der Ergebnisse über topotaktische elektroneninduzierte Zersetzungsreaktionen anorganischer Verbindungen mit Schichtstrukturen

Ausgangssubstanz	Strukturerhaltendes Element	Festes Produkt	Topotaxiebeziehung	Quellenangabe
AgN_3	Schicht (100)	Ag	$(100)_{Ag} \parallel (100)_{AgN_3}$	4
Ag_2CN_2	Schicht (100)	Ag	$(001)_{Ag} \parallel (100)_{Ag_2CN_2}$ $[1\bar{1}0]_{Ag} \parallel [010]_{Ag_2CN_2}$	5
MoO_3	Schicht (010)	Mo_8O_{23} Mo_9O_{26}	$(010)_{Mo_xO_y} \parallel (010)_{MoO_3}$	3, 6
$Mg(OH)_2$	Schicht (001)	MgO	$(111)_{MgO} \parallel (001)_{Mg(OH)_2}$ $[\bar{1}10]_{MgO} \parallel [010]_{Mg(OH)_2}$	3, 7
γ-$Zn(OH)_2$	Kette [001]	ZnO	$[110]_{ZnO} \parallel [001]_{Zn(OH)_2}$	3, 8
PbJ_2	Schicht (001)	Pb	$(111)_{Pb} \parallel (001)_{PbJ_2}$ $[\bar{1}10]_{Pb} \parallel [010]_{PbJ_2}$	3, 9
CdJ_2	Schicht (001)	Cd	$(001)_{Cd} \parallel (001)_{CdJ_2}$ $[100]_{Cd} \parallel [100]_{CdJ_2}$	3, 10
$Cu(OH)_2$	Kette [100]	CuO	$[110]_{CuO} \parallel [100]_{Cu(OH)_2}$	2, 3
CuO	Kette [110]	Cu_2O	$[110]_{Cu_2O} \parallel [110]_{CuO}$	2, 3
SnS_2	Schicht (001)	Sn	$(001)_{Sn} \parallel (001)_{SnS_2}$ $[100]_{Sn} \parallel [100]_{SnS_2}$	1, 3
TiS_2	Schicht (001)	Ti	$(001)_{Ti} \parallel (001)_{TiS_2}$ $[100]_{Ti} \parallel [110]_{TiS_2}$	3

hervor, daß sich dieser Abstand während der Zersetzung nur geringfügig auf den Wert von 2,88 Å verkürzt. Das entspricht dem kürzesten Kupfer–Kupfer-Abstand in der Struktur von CuO. Dessen Gitter besteht aus kreuzweise gestapelten Bändern von verzerrten Sauerstoff-Koordinationsquadraten um die Kupferionen. Derartige Bänder sind aber, zumindest in einer Richtung, bereits im Hydroxidgitter vorgebildet als äquatoriale Querschnittsflächen der entlang [100] verknüpften Koordinationsoktaeder. Aus dieser Tatsache kann ein hypothetischer Übergang von der Hydroxid- in die Oxidstruktur abgeleitet werden, der die tatsächlich beobachtete relative Orientierung der beiden Phasen erklärt:

In der Hydroxidstruktur bleibt jedes zweite Band erhalten, während die dazwischenliegenden OH-Ionen abwechslungsweise nach vorne unten und nach hinten oben verschoben werden. Die daraus abgeleitete Anordnung kann durch Kondensation von je zwei Hydroxidionen zu einem Wassermolekül und einem Oxidion in ein leicht deformiertes CuO-Gitter übergeführt werden. Da in diesem Fall nur ein eindimensionales Strukturelement, nämlich die Rechteckkette entlang [100] des Hydroxids, durch die ganze Reaktion hindurch als Struktureinheit erhalten bleibt, wird verständlich, daß sich die Kristallite um diese einzige feste Achse leicht mechanisch verkippen können. Diese Verkippung wird weiter dadurch erleichtert, daß in den anderen beiden Raumrichtungen eine beträchtliche Gitterkontraktion eintritt.

Im zweiten Reaktionsschritt, von CuO zu Cu_2O, müssen aus den Sauerstoff-Zickzack-Ketten der CuO-Struktur die Hälfte der Oxidionen das Gitter verlassen. Dadurch entsteht eine der Cu_2O-Struktur sehr ähnliche Anordnung.

An diesem Reaktionsmechanismus fällt auf, daß während der ganzen zweistufigen Umsetzung nur eine ganz bestimmte Kette von Atomen im wesentlichen unverändert erhalten bleibt.

Eine tabellarische Zusammenstellung aller bisher untersuchten elektroneninduzierten Zersetzungen von Schichten- oder Kettengittern, Tabelle 1, zeigt, daß durchwegs die Schichten oder Ketten reaktionslenkend wirken und in keinem dieser Fälle eine dreidimensional gesteuerte Umsetzung vorliegt. Daraus folgt, daß bei topotaktischen Umsetzungen derartiger Kristalle gar keine dreidimensionale Verwandtschaft der beteiligten Strukturen vorliegen muß. Offensichtlich ist der eigentlich reaktionslenkende Schritt die Keimbildung der neuen Phase. Diese erfolgt entweder epitaktisch auf besonderen Gitterebenen, oder in der Ausgangsstruktur vorhandene Atomketten bilden die neuen Keime. Das weitere Wachstum der Keime erfolgt in der Regel in der von diesen zuerst angenommenen Orientierung, kann aber auch durch Rekristallisation, wie im Falle von Zinn aus Zinnsulfid, oder durch mechanische Lageveränderungen nur schwach fixierter Kristallite, wie im Falle von Kupferoxid aus Kupferhydroxid, beeinflußt werden.

[3] J. R. Günter, Dissertation Universität Zürich, 1970.
[4] M. Camp *et al.*, *Proceedings of the 4th International Symposium on Reactivity of Solids, Amsterdam 1960*, Elsevier, Amsterdam 1961, S. 321.
[5] H. M. Montagu-Pollock, *Proc. Roy. Soc. A 269* (1962) 219.
[6] E. Pernoux und R. Borrelly, *J. Microscopie 2* (1963) 407.
[7] R. S. Gordon und W. D. Kingery, *J. Amer. Ceram. Soc. 49* (1966) 654.
[8] R. Giovanoli, H. R. Oswald und W. Feitknecht, *J. Microscopie 4* (1965) 711.
[9] A. J. Forty, *Phil. Mag. 6* (1961) 895.
[10] J. R. Günter und H. R. Oswald, *J. Microscopie 8* (1969) 439.

Speziell auf elektroneninduzierte Reaktionen bezogen zeigen die in der Tabelle enthaltenen Angaben zudem, daß die Reaktionsprodukte und auch die -mechanismen nicht immer die gleichen sind wie bei der thermischen Zersetzung. Als Reaktionsursache kann damit zumindest in gewissen Fällen nicht nur die Objekterwärmung betrachtet werden, sondern es spielen spezifische, durch den Elektronenbeschuß hervorgerufene Ionisierungsprozesse eine maßgebende Rolle (vgl. GÜNTER und OSWALD[10]).

J. R. GÜNTER und H. R. OSWALD
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Rämistraße 76, 8001 Zürich

*Die Löslichkeit von Indiumsulfid**

Summary

The solubility of In_2S_3(s) has been investigated spectrophotometrically and by atomic absorption spectroscopy respectively in the range of *p*H 0 to 2 (Fig. 3). At higher *p*H-values the precipitates have badly ordered lattices (Fig. 1) and consist of very small particles. According to our solubility measurements, the solutions contain the complexes $In(SH)^{2+}$ and $In(SH)_2^+$. Their stability constants are given at the end of this paper.

1. Thiokomplexe

Frühere Löslichkeitsbestimmungen[1] an schwerlöslichen Metallsulfiden wie $\{HgS\}$ und $\{Ag_2S\}$ zeigten, daß die Löslichkeit nicht allein durch die Konzentration des freien Aquoions des betreffenden Metalles in der Lösung gegeben ist, sondern vielmehr durch die Anwesenheit verschiedener Thiokomplexe (bezeichnet mit $\varkappa$), die sich mit dem Bodenkörper im Gleichgewicht befinden und aus dem Niederschlag nach folgender Gleichung entstehen:

$$n\{In_2S_3\} + rS^{2-} + tH^+ \rightleftharpoons \underbrace{In_qS_pH_t^{(t-2r)+}}_{\varkappa}. \quad (1)$$

Die Indizes können im Prinzip beliebige ganze Zahlen sein, aber nur t kann negative Werte annehmen (Hydroxokomplexe).

Die Lösung enthält je nach *p*H-Wert verschiedene Protonierungsstufen von Sulfidion

$$[S]_t = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] = \alpha \cdot [S^{2-}], \quad (2)$$

wobei α durch das *p*H der Lösung und die beiden Aciditätskonstanten des Schwefelwasserstoffs gegeben ist.

$$\alpha = \frac{[H]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[H]}{K_2} + 1. \quad (3)$$

Die Konzentration des Komplexes $\varkappa$ läßt sich wie folgt mit der Gleichgewichtskonstante des Vorganges (1) ausdrücken:

$$[\varkappa] = K_1 \cdot [S]_t^r \cdot \alpha^{-r} \cdot [H]^t. \quad (4)$$

Gemäß (4) hat die Konzentration jedes denkbaren Komplexes eine charakteristische Abhängigkeit von *p*H und $[S]_t$ (= Totalkonzentration des überschüssig anwesenden Sulfides):

$$d \log [\varkappa]/d \log [S]_t = r. \quad (5)$$

$$d \log [\varkappa]/dp\mathrm{H} = -r \cdot \frac{d \log \alpha}{dp\mathrm{H}} - t. \quad (6)$$

Durch eine experimentelle Bestimmung der Abhängigkeit der Löslichkeit von *p*H und $[S]_t$ ist es möglich, über die Zusammensetzung der gelösten Komplexe wichtige Aussagen zu machen. Aber durch die Ermittlung von r und t ist die Zusammensetzung des Komplexes $\varkappa$ noch nicht eindeutig festgelegt, da verschiedene p und q denselben r-Wert ergeben können:

$$r = p - \frac{3}{2} q. \quad (7)$$

Diese Mehrdeutigkeit rührt davon her, daß durch die Anwesenheit des Bodenkörpers ein Freiheitsgrad verlorengeht, da bei vorgegebenem $[S]_t$ und *p*H $[In]_t$ festgelegt ist. Es ist jedoch meist möglich, durch Berücksichtigung chemischer Erfahrung die richtigen p- und q-Werte zu finden.

Indiumsulfid wurde aus Lösungen von Indiumperchlorat bestimmter Konzentration (1 bis $2 \cdot 10^{-3}$ M/Liter) und konstanter ionaler Stärke $\mu = 1$ ($NaClO_4$) bei verschiedenen *p*H-Werten ausgefällt und unter Sauerstoffausschluß bei 20 °C equilibriert.

Im *p*H-Bereich 0 bis 6 entstanden Niederschläge von verschiedener Farbe, die sich von Ziegelrot um *p*H = 0 bis Blaßgelb bei *p*H = 6 änderte. Diese Erscheinung führte zur Frage, ob eventuell zwei verschiedene In_2S_3-Modifikationen entstehen könnten. HAHN und KLINGLER[2] berichteten über die Anwesenheit von zwei Indiumsulfid-Modifikationen mit unterschiedlicher Kristallstruktur, was jedoch von ROOYMANS[3] bestritten wurde.

Unsere röntgenographischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen* (Abb. 1 und 2) zeigten

* Vorgetragen am 17. Oktober 1970 an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel.

[1] G. SCHWARZENBACH und M. WIDMER, *Helv. Chim. Acta 46* (1963) 2613, *49* (1966) 111.

* An dieser Stelle möchten wir Herrn Professor R. OSWALD und seinen Mitarbeitern, Herrn Dr. W. STÄHELIN und Herrn A. PORTMANN (Universität Zürich), für die wertvollen Röntgen- bzw. elektronenmikroskopischen Aufnahmen herzlich danken.

[2] H. HAHN und W. KLINGLER, *Z. anorg. Chem. 260* (1949) 97.

[3] C. M. ROOYMANS, *J. Inorg. Nucl. Chem. 11* (1959) 78.

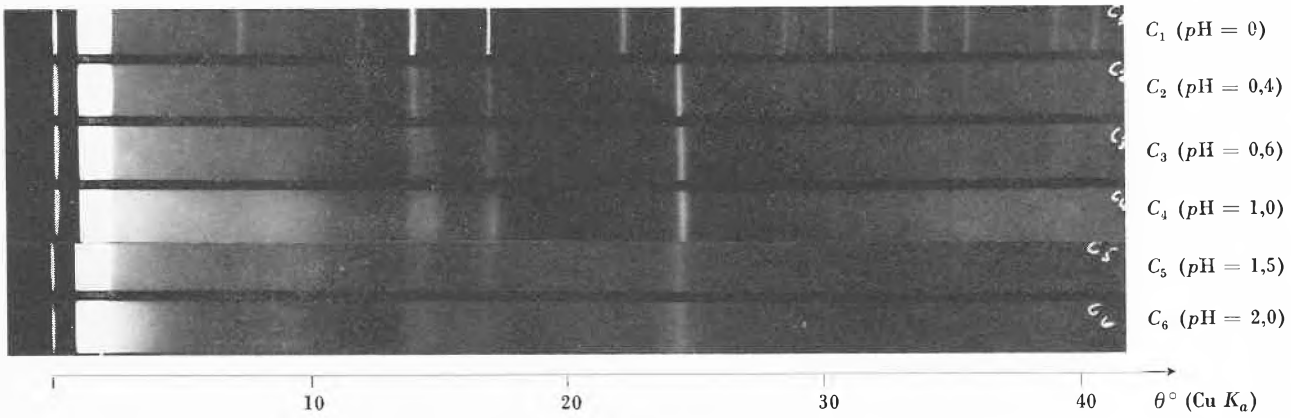


Abb. 1. Röntgenaufnahmen der Füllungen (alle Proben sind 2 Tage alt)

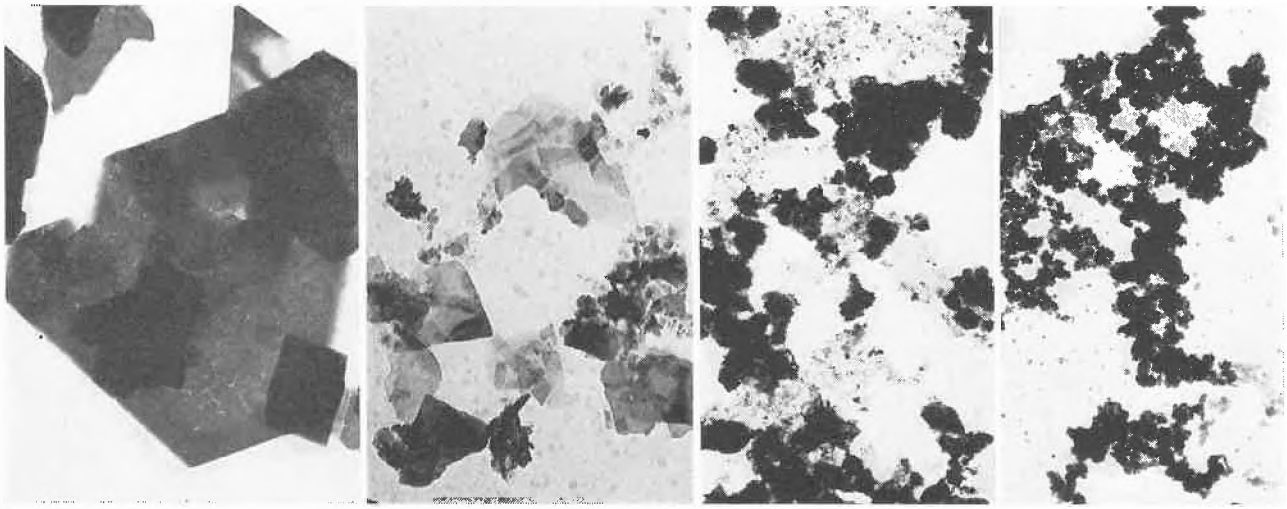


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahmen einiger Proben (unter jedem Bild sind pH und Equilibrierzeit der Fällungen angegeben)

jedoch, daß die Farbänderung von Rot zu Gelb vor allem auf die Abnahme der Korngröße mit zunehmendem pH zurückzuführen ist, wobei Fehlordnung auch eine gewisse Rolle spielt.

Die Löslichkeit des Indiumsulfides, d.h. die totale Indiumkonzentration über dem Bodenkörper, wurde nach sorgfältiger Filtration sowohl spektralphotometrisch als auch mit Hilfe der Atomabsorption bestimmt. Es zeigte sich, daß sich das Gleichgewicht sehr langsam einstellt und auch nach drei bis vier Monaten noch nicht erreicht war, da sich große Diskrepanzen ergaben zwischen Suspensionen, bei denen von festem In_2S_3 (sowohl die rote als auch die gelbe Form wurden eingesetzt) ausgegangen wurde, und denen, die durch Fällung erzeugt wurden.

Die von uns zur Bestimmung der Zusammensetzung der Komplexe bzw. zur Berechnung der Stabilitätskonstanten herangezogenen Resultate stammen aus Suspensionen, die etwa drei Jahre equilibriert wurden. Nach dieser Zeit war der Indiumgehalt der Suspensionen der Fällungen mit demjenigen der Aufschlemmungen identisch. In Abb. 3 sind die Ergebnisse dargestellt und zeigen die pH-Abhängigkeit der Löslichkeit im pH-Gebiet 0 bis 2,1. Bei höheren pH-Werten entstehen schwer filtrierbare Niederschläge, deren Röntgendiagramme und elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten, daß sie wegen zu kleiner Korngröße und Fehlordnung für Löslichkeitsmessungen nicht geeignet sind.

Im untersuchten pH-Bereich, wo alles überschüssige Sulfid als H_2S vorliegt, nimmt die Gleichung (6) folgende Form an:

$$\frac{d \log [\varkappa]}{d\,p\mathrm{H}} = \frac{d \log [\mathrm{In}]_t}{d\,p\mathrm{H}} = 2r - t. \qquad (8)$$

Man erkennt, daß die Neigung der Löslichkeitskurve in diesem pH-Bereich mit dem negativen Betrag der Ladung des Komplexes identisch ist, falls nur ein einziger Komplex vorkommt. Wie aus Abb. 3 hervorgeht, fällt die Löslichkeit von In_2S_3 mit steigendem pH zunächst mit der Neigung -2 und oberhalb pH = 1,5

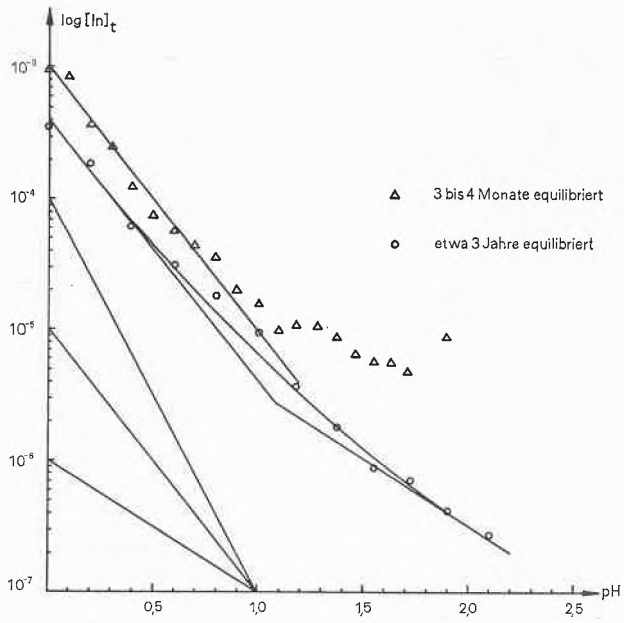


Abb. 3. *p*H-Abhängigkeit der Löslichkeit von Indiumsulfid

mit derjenigen von -1. Dies bedeutet, daß zwei Komplexe $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ miteinander im Gleichgewicht sind, einer mit der Ladung $+2$, der um $p\mathrm{H} = 0$, und ein zweiter mit der Ladung $+1$, der um $p\mathrm{H} = 2$ dominiert.

Da $[\mathrm{S}]_t$ nicht variiert worden ist, kennen wir r (Gleichung 5) nicht, und die Anzahl der rein algebraisch möglichen Komplexe ist überaus groß. Nun befinden wir uns aber bei den kleinen festgestellten Totalkonzentrationen $[\mathrm{In}]_t$ sehr wahrscheinlich unterhalb des «mononuclear wall»,[4] so daß nur die Mononuklearen in Betracht zu ziehen sind.

Für $\varkappa_1$ ergeben die Spezies $\mathrm{In(OH)^{2+}}$ ($t = -1$), $\mathrm{In(SH)^{2+}}$ sowie die Serie $\mathrm{In(SH)\cdot(H_2S)_n}$ die experimentell festgestellte Neigung. Von diesen Komplexen ist lediglich $\mathrm{In(SH)^{2+}}$ sinnvoll, denn Hydroxokomplexe des Indiums können sich unterhalb $p\mathrm{H} = 3$ nicht bilden[5], und die Koordination von nicht deprotoniertem Schwefelwasserstoff ist äußerst unwahrscheinlich. Für $\varkappa_2$ sind $\mathrm{In(OH)_2^+}$ ($t = -2$) und die Serie $\mathrm{InS(H_2S)_n^+}$ algebraisch möglich, von denen der Hydroxokomplex und die Serie mit $n > 1$ aus den erwähnten Gründen wieder wegfallen. Von den bleibenden Möglichkeiten $\mathrm{InS^+}$ und $\mathrm{In(SH)_2^+}$ ist sicher der zweite Komplex sehr viel wahrscheinlicher als der erste. Wir kommen also zum Schluß, daß sich im untersuchten *p*H-Bereich lediglich die beiden ersten Komplexe der Serie $\mathrm{In(SH)_n^{(3-n)+}}$ mit dem festen Indiumsulfid im Gleichgewicht befinden.

Zur Berechnung der Stabilitätskonstanten von $\mathrm{In(SH)^{2+}}$ und $\mathrm{In(SH)_2^+}$ benötigt man außer $[\mathrm{HS^-}]$ und den Konzentrationen der Komplexe, die durch die Löslichkeitsbestimmung bekannt wurden, noch die Konzentration des freien Indiumaquoions. Diese kann nicht mit einer In-Elektrode bestimmt werden, da In-Metall auf kleine Konzentrationen von $\mathrm{In^{3+}}$ nicht konzentrationsrichtig anspricht[6]. Deshalb mußte diese Konzentration aus dem Löslichkeitsprodukt von $\mathrm{In_2S_3}$ berechnet werden, und dieses kann nur auf thermodynamischem Wege erhalten werden.

2. Das Löslichkeitsprodukt

$$\{\mathrm{In_2S_3}\} \rightleftharpoons 2\,\mathrm{In^{3+}} + 3\,\mathrm{S^{2-}}\quad K_{sp} = [\mathrm{In}]^2\,[\mathrm{S}]^3. \qquad (9)$$

K_{sp} ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (9) und steht mit ihrer freien Reaktionsenthalpie ΔG in folgender Beziehung:

$$\Delta G = -RT \ln K_{sp} = 2\,\Delta G_f^0(\mathrm{In^{3+}}) + 3\,\Delta G_f^0(\mathrm{S^{2-}}) - \Delta G_f^0(\mathrm{In_2S_3}). \qquad (10)$$

Aus der Verbrennungswärme von $\mathrm{In_2S_3}$ ergab sich die Standardbildungsenthalpie $\Delta H_f^0(\mathrm{In_2S_3}) = -101{,}6 \mp 3$ kcal/Mol[7], die in Kombination mit der Standardentropie des Sulfides ($+29{,}9 \mp 0{,}1$ e.u.)[8] $\Delta G_f^0(\mathrm{In_2S_3}) = -95{,}4 \mp 3$ kcal/Mol lieferte.

Für die freien Bildungsenthalpien von $\mathrm{In^{3+}}$ und $\mathrm{S^{2-}}$ können nicht die Werte der NBS-Tabellen[9] übernommen werden. In diesen ist $\Delta G_f^0(\mathrm{In^{3+}})$ und $\Delta H_f^0(\mathrm{In^{3+}})$ durch einen Irrtum vertauscht, was man beim Vergleich mit dem Normalpotential[6] von $\mathrm{In^{3+}}$ erkennt. Beim Sulfidion sind für die NBS-Tabellen die unrichtigen Aciditätskonstanten des $\mathrm{H_2S}$ von KUBLI[10] verwendet worden, was schon LATIMER[11] bemerkt hat. Die pK-Werte des Schwefelwasserstoffs betragen $pK = 6{,}67$ und $pK_2 = 14{,}01$ für 20° und $\mu = 1$ ($\mathrm{NaClO_4}$)[12], welche mit der Dissoziationsenthalpie kombiniert werden können, um die freie Bildungsenthalpie des Sulfidions in unserem Lösungsmittel und bei 25 °C zu bekommen [$\Delta G_f(\mathrm{S^{2-}}) = 19{,}9 \mp 0{,}2$ kcal/Mol]. Wenn man diese Daten in Gleichung (10) einsetzt, ergibt sich: $\log K_{sp} = -76{,}6 \mp 2{,}4$ ($\mu = 1$, $t = 25\,°\mathrm{C}$) und mit Berücksichtigung der Lösungswärme von $\mathrm{In_2S_3}$ ($\Delta H = +68$ kcal/Mol) für unsere Versuchstemperatur:

$$\log K_{sp} = -77{,}4 \mp 2{,}4\ (\mu = 1,\ t = 20\,°\mathrm{C}).$$

Die verhältnismäßig große Unsicherheit ergibt sich aus dem großen Fehler von $\Delta H_f^0(\mathrm{In_2S_3})$.

In der Literatur ist bereits eine Angabe für das Löslichkeitsprodukt von Indiumsulfid zu finden, nämlich

[4] G. BIEDERMANN, *Ark. Kemi 9* (1956) 277.
[5] ROSSOTTI/ROSSOTTI, *Acta Chim. Scand. 10* (1956) 779–92.
[6] E. HATTOX und T. DEWRIES, *J. Amer. Chem. Soc. 58* (1936) 2126.
[7] H. HAHN und F. BUROW, *Angew. Chem. 68* (1956) 382.
[8] O. KUBASCHEWSKI und E. L. EVANS, *Metallurgische Thermochemie*, Berlin 1959.
[9] ROSSINI, NBS *Circular 500* (1950).
[10] H. KUBLI, *Helv. Chim. Acta 29* (1946) 1962.
[11] W. LATIMER, *Oxidation Potentials 71*, New York 1953.
[12] G. SCHWARZENBACH und M. WIDMER, *Helv. Chim. Acta 47* (1964) 266.

der von TERPILOWSKI und STAROSCIK[13] 1962 thermodynamisch berechnete Wert:

$$\log K_{sp}(In_2S_3) = -73{,}24 \; (\mu \to 0,\ t = 25\,^{\circ}C).$$

Diese Berechnung beruht aber auf den Angaben in den NBS-Tabellen, und der richtige Wert für $\mu \to 0$ muß etwa $\log K_{sp} = -83$ betragen.

Dem Wert von TERPILOWSKI und STAROSCIK würde für unsere Versuchsbedingungen (20 °C, $\mu = 1$) ein Löslichkeitsprodukt von etwa 10^{-67} entsprechen, so daß die Konzentration des Aquoions im Gleichgewicht mit dem Bodenkörper bei $p\mathrm{H} = 0$ etwa $7 \cdot 10^{-2}$ und bei $p\mathrm{H} = 1$ $7 \cdot 10^{-5}$ sein müßte, also etwa 10 bis 100mal größer als die experimentell festgestellte Löslichkeit.

Zudem zeigt die Abhängigkeit der Löslichkeit von pH, daß diese vornehmlich durch die Komplexe $In(SH)^{2+}$ und $In(SH)_2^+$ bedingt ist, denn sonst würde die Neigung der Löslichkeitskurve im untersuchten pH-Bereich -3 betragen, was durch die Befunde ebenfalls nicht bestätigt wird (Abb. 3).

[13] J. TERPILOWSKI und R. STAROSCIK, *Chimia Analytizna (Warsaw) 7* (1962) 629.

Stabilitätskonstanten

Mit den obigen Angaben werden die Gleichgewichtskonstanten folgender Prozesse bekannt. Alle Angaben gelten für $\mu = 1$ ($NaClO_4$) und $t = 20\,^{\circ}C$.

$$In^{3+} + HS^- \rightleftharpoons In(SH)^{2+} \qquad \log K_1 = 10{,}5 \mp 1{,}3$$

$$In(SH)^{2+} + HS^- \rightleftharpoons In(SH)^+ \qquad \log K_2 = 6{,}6 \mp 0{,}1$$

$$\{In_2S_3\} \rightleftharpoons 2\,In^{3+} + 3\,S^{2-} \qquad \log K_{sp} = -77{,}4 \mp 2{,}4$$

$$\{In_2S_3\} + 6\,H^+ \rightleftharpoons 2\,In^{3+} + 3\,H_2S \qquad \log K = -15{,}4 \mp 2{,}4$$

$$\{In_2S_3\} + 4\,H^+ \rightleftharpoons 2\,In(SH)^{2+} + H_2S \qquad \log K = -7{,}7$$

$$\{In_2S_3\} + 2\,H^+ + H_2S \rightleftharpoons 2\,In(SH)_2^+ \qquad \log K = -8$$

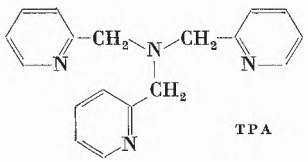
K. TUNABOYLU und G. SCHWARZENBACH
Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich

*Thermodynamische Untersuchungen von Metallkomplexen mit Pyridinliganden**

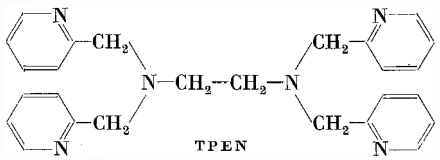
Summary

The enthalpy changes involved in the metal complex formation with N,N,N′,N′-tetrakis-(2-pyridylmethyl)-ethylenediamine (TPEN) and tris-(2-pyridylmethyl)-amine (TPA) have been determind calorimetrically. The thermodynamic datas are discussed.

Polyamine wie N,N,N′,N′-Tetrakis-(2-aminoäthyl)-äthylendiamin (PENTEN)[1] und Tris-(2-aminoäthyl)-amin (TREN)[2] bilden bekanntlich stabile Komplexe mit zweiwertigen Übergangsmetallkationen. In der vorliegenden Arbeit wurden Metallkomplexe mit zwei ganz ähnlichen Systemen untersucht: Mit dem tetradentaten Tris-(2-pyridylmethyl)-amin (TPA)[3] und dem hexadentaten N,N,N′,N′-Tetrakis-(2-pyridylmethyl)-äthylendiamin (TPEN)[3]; das drei bzw. vier heteroaromatische Stickstoffe enthält.



TPA



TPEN

Die beiden Liganden zeichnen sich durch ihre wesentlich geringere Basizität gegenüber ihrem Analogen TREN bzw. PENTEN aus (Tabelle 1).

Tabelle 1. Gegenüberstellung der Protonierungs- und Komplexbildungskonstanten verschiedener Liganden[1, 2, 3, 4] ($T = 20\,^{\circ}C$, $\mu = 0{,}1$)

					log K_{ML}					
L	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
TPA	6,2	4,4	2,6	–	5,6	8,7	11,4	14,5	16,2	11,0
TREN	10,3	9,6	8,6	–	5,8	8,8	12,8	14,8	18,8	14,7
TPEN	7,2	4,9	3,3	2,8	10,3	14,6	...	(18,0)	20,6	(18,0)
PENTEN	10,2	9,7	9,1	8,6	9,4	11,2	15,8	19,3	22,5	16,2

$K_{ML} = [ML]/[M][L]$

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Stabilität der Metallkomplexe mit TPA kleiner ist als mit TREN. Die K-Werte der meisten TPEN-Komplexe sind größer als

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 17. Oktober 1970 in Basel.

[1] G. SCHWARZENBACH und P. MOSER, *Helv. Chim. Acta 36* (1953) 581.

[2] J. E. PRUE und G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta 33* (1950) 963.

[3] G. ANDEREGG und F. WENK, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 2330.

[4] E. HUBMANN, Diss. ETH, Nr. 4422 (1970).

die entsprechenden mit PENTEN (mit der Ausnahme von Cu-TPEN^{2+}). Auffallend ist die sehr große Stabilität des Eisen(II)-Komplexes mit TPEN gegenüber jener mit PENTEN.

Um die Bindungsverhältnisse in den Komplexen mit zweiwertigen Übergangsmetallkationen besser verstehen zu können, wurden Spektren aufgenommen, die Reaktionsenthalpien kalorimetrisch bestimmt und die Reaktionsentropien damit berechnet.

Tabelle 2. Thermodynamische Daten der 1 : 1-Komplexbildung mit TPA und TPEN ($T = 20\,°C$, $\mu = 0{,}1$)

L	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
TPA: ΔH (kcal/Mol)	− 6,2	− 7,8	−11,2	−16,2	−17,5	− 9,8
ΔS (cal/Mol·grad)	4,5	12,9	13,9	11,3	14,3	16,8
TPEN: ΔH (kcal/Mol)	−11,4	−16,7	−17,2	−23,6	−23,1	−14,8
ΔS (cal/Mol·grad)	8,0	9,9	...	(1,6)	15,5	(31,9)

Die Spektren wurden auf einem «Cary 14 Recording Spectrophotometer» aufgenommen, die Enthalpien im früher beschriebenen Reaktionskalorimeter[5] bestimmt und zum Teil mit einem käuflichen LKB-Präzisionskalorimeter kontrolliert. Die Messungen erfolgten bei 20 °C und einer ionalen Stärke $\mu = 0{,}1\,(KNO_3)$. Die Genauigkeit der bestimmten Daten liegt um $\pm$ 0,30 kcal/Mol. Bei der Interpretation solcher thermodynamischen Größen geht man im allgemeinen wie folgt vor:

Die Reaktionsenthalpie einer Komplexbildung vom Typ $M + L \rightleftharpoons ML$ setzt sich aus folgenden Termen zusammen:

$$\Delta H = \Delta H_f(ML) - \Delta H_f(L) - \Delta H_f(M),$$

wobei ΔH_f die Bildungsenthalpie des in Klammern angegebenen Teilchens ist. Auf Grund dieser Gleichung wurden in der Literatur oft Komplexe eines Metalls mit verschiedenen Liganden verglichen. CIAMPOLINI, PAOLETTI und SACCONI[6] haben z. B. die ΔH-Werte für die Bildung der Übergangsmetallkomplexe von TREN (1:1-Komplexe) mit jenen von N,N′-Di-(2-aminoäthyl)-äthylenamin (TRIEN) (1:1-Komplexe) und jenen mit Äthylendiamin (EN) (1:2-Komplexe) verglichen. Die Form der Kurve der graphischen Darstellung ΔH vs. Ordnungszahl (OZ) ist bestimmt durch die Größe der Bildungsenthalpie des Metallions und des Komplexes. Die Autoren haben festgestellt, daß die Kurven der Enthalpien der Bildung von M-TRIEN^{2+} und $M(EN)_2^{2+}$ annähernd parallel verlaufen (siehe Abb. 1). Man kann in diesem Fall annehmen, daß die Komplexe mit einem Metallion von Ligand zu Ligand die gleiche Struktur aufweisen und daß die Bindungsverhältnisse gleich sind. Beim Vergleich der Kurven in Abb. 1 fällt auf, daß die Bildung von Zn-TREN^{2+} exothermer ist als erwartet. Bei allen besprochenen Zinkkomplexen werden vier Stickstoffatome koordiniert, was gleich exothermen Komplexbildungen

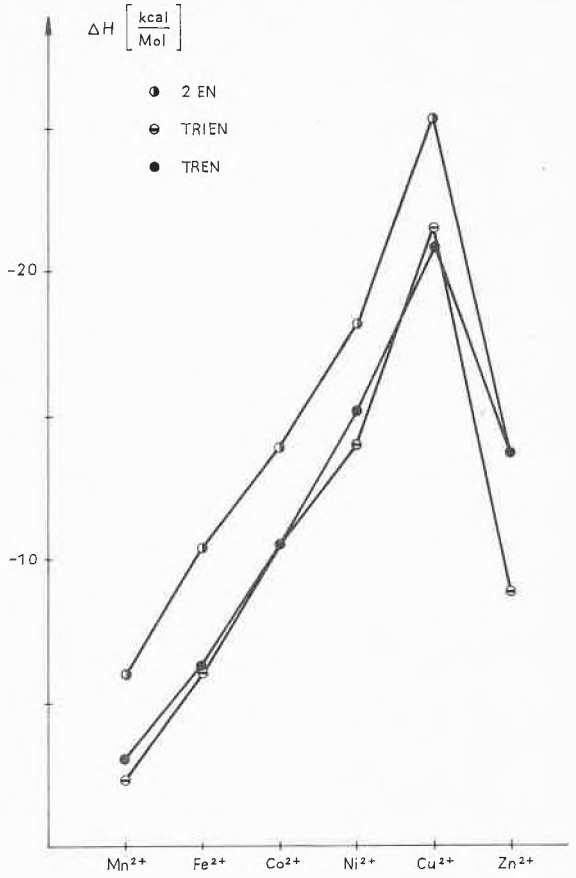


Abb. 1. Reaktionsenthalpien bei der Bildung der $M(EN)_2^{2+}$-, M-TRIEN^{2+}- und M-TREN^{2+}-Ionen

entsprechen sollte. Der Unterschied kann also nur von den andern am Zentralion koordinierten Ligandmolekeln verursacht werden. Dies ist z. B. mit der Beibehaltung einer Wassermolekel mehr im Zn-TREN^{2+} gegenüber den andern zwei Zinkkomplexen zu erklären[6], da das Freisetzen von Wassermolekeln ein endothermer Vorgang ist. Weil dem $Zn(EN)_2^{2+}$ und dem Zn-TRIEN^{2+} die Koordinationszahl vier zugesprochen wird, ist für Zn-TREN^{2+} eine solche von fünf zu erwarten[6].

Wenn man die Enthalpie der Komplexbildung von TPA und von TRIEN vergleicht (Abb. 2), zeigt sich eine gewisse Parallelität der Kurven zwischen Eisen und Nickel. Für die entsprechenden TRIEN-Komplexe wird eine oktaedrische Struktur angenommen[6, 7]. Bemerkenswert ist die große Exothermie der Bildung des Mangan-TPA-Komplexes: Die gleiche Erscheinung wurde bei der Bildung von Mn-EDTA^{2+} und Mn-PENTEN^{2+} beobachtet[6]. Für den EDTA-Komplex nimmt man – in Übereinstimmung mit den Resultaten von röntgenographischen Untersuchungen[8] – an, daß das relativ große

[5] G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta 46* (1963) 2813.

[6] M. CIAMPOLINI, P. PAOLETTI und L. SACCONI, *Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds* (ed. S. KIRSCHNER), Macmillan, New York 1961.

[7] P. PAOLETTI, M. CIAMPOLINI und L. SACCONI, *J. Chem. Soc. 676* (1963) 3589.

[8] J. HOARD, *Inorg. Chem. 3* (1964) 27.

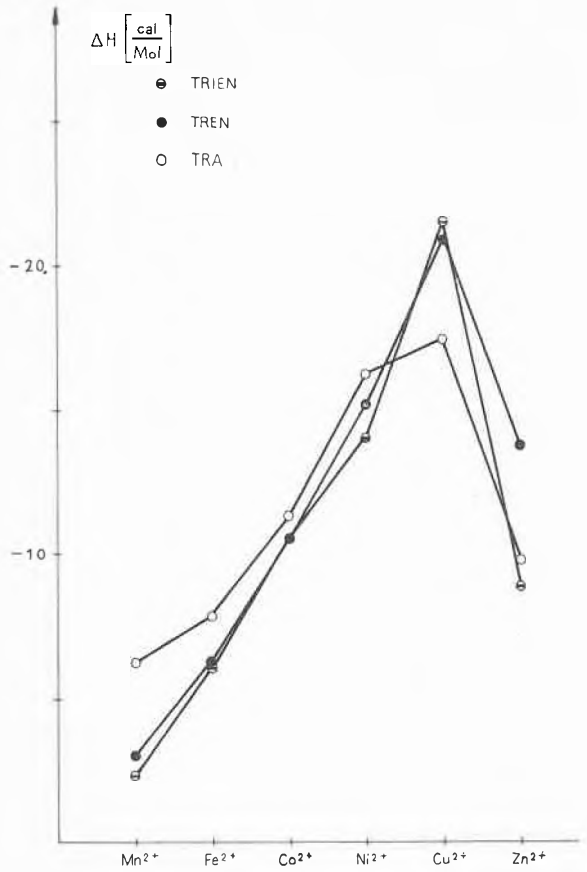


Abb. 2. Reaktionsenthalpien bei der Bildung der M-TRIEN^{2+}-, M-TREN^{2+}- und M-TPA^{2+}-Ionen

Manganion im Komplex eine koordinierte Wassermolekel besitzt. Die Beibehaltung einer Wassermolekel mehr als in den andern oktaedrischen 3-*d*-Metallkomplexen kann für Mn-TPA^{2+} ebenfalls angenommen werden. Zum gleichen Schluß führt die Interpretation der Reaktionsentropie, wie weiter unten gezeigt wird. Zur Ergänzung der kalorimetrischen Daten sind im folgenden einige Resultate von VIS-Spektren wiedergegeben: Diese zeigen eindeutig, daß der Kobalt-TPA-Komplex (λ_{max} bei 479 nm, $\varepsilon = 47$) wie der entsprechende TRIEN-Komplex oktaedrisch ist[7]. Beim Nickel-TPA (λ_{max} bei 562 nm, $\varepsilon = 13{,}5/\lambda_{max}$ bei 908 nm, $\varepsilon = 25$) scheint das auch der Fall zu sein. Die Bildung von Cu-TPA^{2+} ist wesentlich endothermer, als man auf Grund der Werte von Cu-TREN^{2+} und Cu-TRIEN^{2+} erwartet. Ob die Verzerrung der oktaedrischen Struktur diese Enthalpiedifferenz bewirken kann, bleibt offengestellt. Auf eine solche Änderung in der Struktur deuten die Spektren hin: Die Banden des Kupfer-TPA-Komplexes sind gegenüber dem TREN-Komplex nach größeren Wellenlängen verschoben (λ_{max} bei 872 nm, $\varepsilon = 214$/Schulter bei 985 nm, $\varepsilon = 162$)[9]. Die Reaktionsenthalpien bei der Bildung von Zn-TPA^{2+} und Zn-TRIEN^{2+} sind annähernd gleich groß und weisen beide auf Koordinationszahl vier für das Zink-Ion hin[6]. Die Reaktionsentropie bei der Bildung solcher 1 : 1-Komplexe setzt sich aus drei Termen zusammen:

$\Delta S = S^0(\mathrm{ML}) - S^0(\mathrm{L}) - S^0(\mathrm{M})$, wobei S^0 die Standardentropie des in Klammern angegebenen Teilchens ist. Für Komplexe mit einem einzigen Liganden ist die Standardentropie $S^0(\mathrm{L})$ des Liganden selber konstant.

Abb. 3 zeigt, daß die Reaktionsentropie der Komplexbildungen mit TPA in Funktion der OZ ähnlich verläuft wie die entsprechende mit TREN und mit TRIEN. Die verschiedene Standardentropie $S^0(\mathrm{L})$ der drei Liganden mag einer der Gründe sein für die tiefer liegenden Werte der TPA-Komplexe. Die Werte für die oktaedrischen Komplexe von Eisen bis Kupfer liegen so, wie sie auf Grund der andern beiden Kurven zu erwarten sind. Im allgemeinen wird ΔS besonders groß sein bei jenen Reaktionen, die mit einer Abnahme der Koordinationszahl verbunden sind, da in diesen Fällen mehr Wassermolekeln freigesetzt werden. Beispiele dafür sind die Bildung von Zn-TRIEN^{2+} und Zn(EN)$^{2+}$, die eine Koordinationszahl von vier aufweisen. Gegenüber den oktaedrischen Komplexen werden hier nicht nur vier, sondern sechs Wassermolekeln freigesetzt[6]. Der große Entropiewert für den Zink-TPA-Komplex ist in dieser Weise zu verstehen. Bei der Bildung des oktaedrischen

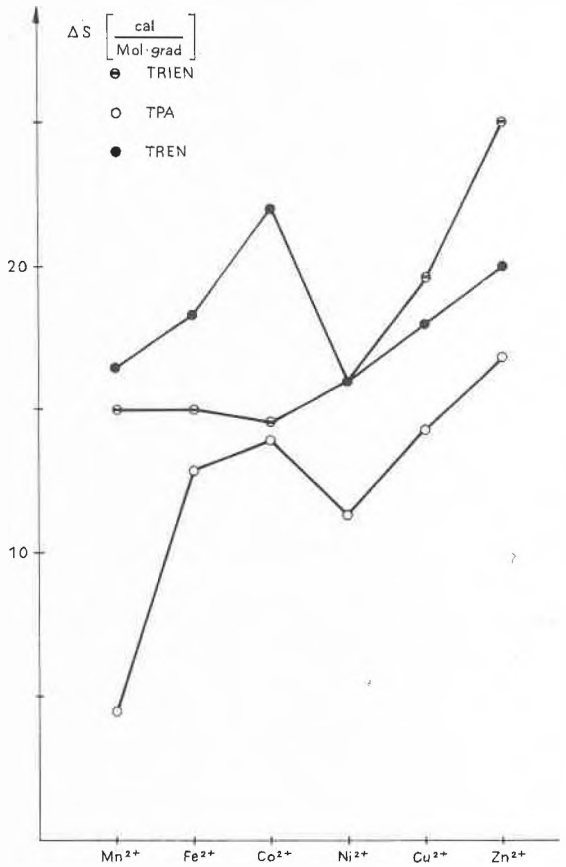


Abb. 3. Reaktionsentropien bei der Bildung der M-TRIEN^{2+}-, M-TREN^{2+}- und M-TPA^{2+}-Ionen

[9] C. K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand.* *9* (1955) 1362.

Nickel- und Kupferkomplexes wird weniger Wasser freigesetzt als bei der Reaktion zum vierfach koordinierten Zink. Die Reaktionsentropie für die Bildung des Mangan-TPA-Komplexes weicht stark vom erwarteten Wert ab. Das um etwa 6 cal/Mol · grad zu kleine ΔS deutet darauf hin, daß der Komplex noch stark hydratisiert ist: daß also bei der Reaktion relativ weniger Wassermolekeln befreit wurden als bei Bildung anderer Komplexe. Die große Reaktionsenthalpie spricht auch dafür.

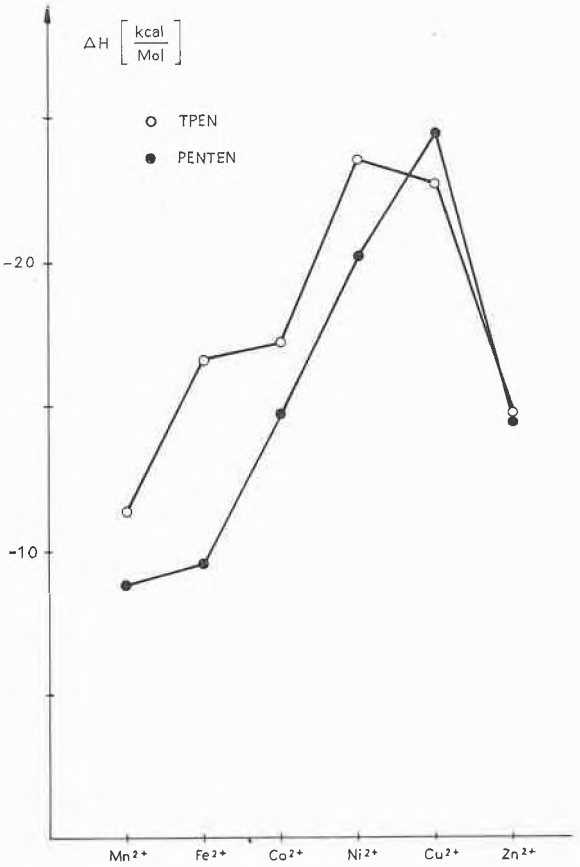


Abb. 4. Reaktionsenthalpien bei der Bildung der M-PENTEN^{2+}- und M-TPEN^{2+}-Ionen

Die Reaktionsenthalpien der Metalle mit TPEN zeigen in Funktion der Ordnungszahl (Abb. 4) einen andern Verlauf als jene mit PENTEN. Auf Grund dieser Resultate muß man annehmen, daß entweder die Strukturen der Komplexe mit TPEN und PENTEN nicht die gleichen sind oder die Bindungsverhältnisse mit den Liganden einander nicht entsprechen. Die Spektren der Komplexe mit Kobalt, Nickel und Kupfer weisen alle eindeutig auf oktaedrische Strukturen hin. Gegenüber jenen von PENTEN haben sie allerdings eine Verschiebung gegen kleinere Wellenlängen. Magnetische Messungen ergaben für den Nickelkomplex ein magnetisches Moment von $\mu = 2{,}99$ BM, was auf ein oktaedrisch koordiniertes, paramagnetisches Nickel(II)-Ion hinweist[10]. Einzig die Spektren mit Eisen sind verschieden: Der TPEN-Komplex hat bei 382 mμ eine Bande mit einer molaren Extinktion von $\varepsilon = 1{,}4 \cdot 10^3$, der PENTEN-Komplex dagegen bei 900 mμ eine mit $\varepsilon = 2$. In Abb. 4 fällt auf, daß der Wert für den Kupfer-TPEN-Komplex sehr tief liegt und jener für den Eisenkomplex sehr hoch. Aus sterischen Gründen ist es möglich, daß das Kupfer mit dem TPEN ein regelmäßiges Oktaeder bildet – regelmäßiger eventuell als mit dem PENTEN, das auf Grund kleinerer sterischer Hinderung näher ans Zentralion kommt. Das wäre auch eine Erklärung für die kleinere Reaktionsenthalpie beim TPEN-Komplex. Der Verlauf der Kurve zeigt, daß die Stabilität des TPEN-Komplexes von Eisen(II) in weit größerem Maß enthalpisch bedingt ist als diejenige des PENTEN-Komplexes. Die Annahme, daß es sich hier um einen «low spin»-Komplex im Gleichgewicht mit einem «high spin»-Komplex handelt, liegt nahe. Es ist ja auch bekannt, daß die Bildung der «low spin»-Komplexe von Eisen(II) mit Phenanthrolin und α,α'-Dipyridyl von großen Enthalpieänderungen begleitet ist[5].

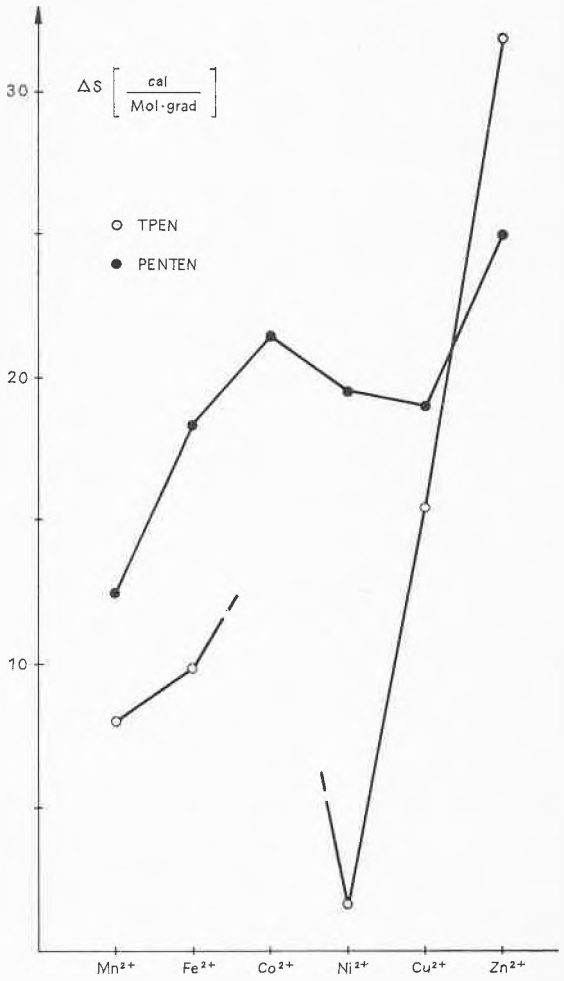


Abb. 5. Reaktionsentropien bei der Bildung der M-PENTEN^{2+}- und M-TPEN^{2+}-Ionen

[10] H. L. SCHLÄFER und G. GLIEMANN, *Einführung in die Ligandfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1970.

In Abb. 5 können die Reaktionsentropien nicht vollständig gegeben werden, da die Stabilitätskonstante des Kobaltkomplexes nicht bekannt ist und zudem einige Stabilitätskonstanten noch nicht als endgültig zu betrachten sind. Eine Interpretation dieser Daten ist noch nicht angebracht.

Herrn Professor W. SCHNEIDER möchten wir hier für sein Interesse an dieser Arbeit danken und dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.162.69) für die gewährte Unterstützung.

F. WENK und G. ANDEREGG
Anorganisches Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

*Synthese von Heterozyklen in der Ligandsphäre von Metallionen**

Summary

Dialkylation reactions at 1 : 2-complexes of various bidentate mercaptophosphines with Ni(II) and Pd(II) can be classified according two general pathways: 1) Alkylation takes place at the coordinated S-atoms, leading to thioethers; 2) Alkylation leads to elimination of a phosphonium-thioether salt. It is shown how reactions of type 2) can be utilized for the high-yield synthesis of P,S-heterocycles of medium ring size.

Das Koordinationsverhalten von Mercaptanen gegenüber Metallionen ist durch eine außerordentlich große Tendenz zur Bildung über S-Brücken vernetzter Verbände gekennzeichnet. Man kann daher nur in seltenen Fällen[1] von einfachen Mercaptanen andere als hochpolymere Vernetzungsprodukte isolieren. Aus diesem Grund sind in den letzten Jahren zahlreiche Chelatliganden konzipiert worden, welche die Darstellung mononuklearer Mercaptidkomplexe erlauben. Ein besonders günstiges Chelatsystem liegt in den Mercaptophosphinen vor, einer Stoffklasse, die an unserem Institut seit mehreren Jahren bearbeitet worden ist[2–6]. Mononukleare Komplexe bidentater Mercaptophosphine mit den d^8-Kationen Ni(II), Pd(II) und Pt(II) lassen sich mit weiteren Metallionen zu Polynuklearen definierter Nuklearität umsetzen; Beispiele dafür zeigt Abb. 1.

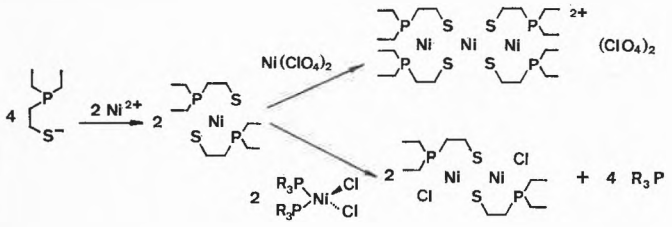


Abb. 1

Die Restnukleophilie der mononuklearen Komplexe äußert sich aber auch in deren Reaktivität gegenüber Alkylierungsmitteln. Mercaptidkomplexe, die Schwefel nur in Brückenstellung enthalten, kann man jedoch nicht alkylieren. Die Dialkylierung des Nickelkomplexes von 2-Mercaptoäthyl-diäthylphosphin kann zu verschiedenen Produkten führen. Je nach der Koordinationsfähigkeit des Anions, welches die Abgangsgruppe des Alkylierungsmittels bildet, entsteht dabei ein Komplex der KZ 4 oder 5.

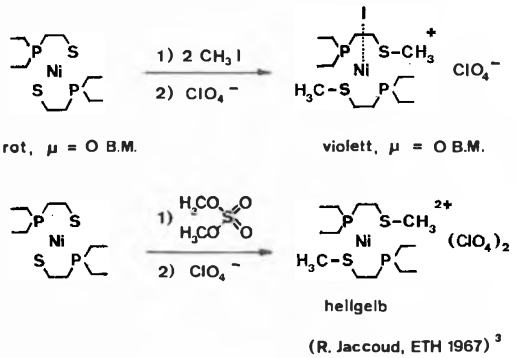


Abb. 2

Bei der Umsetzung des entsprechenden Palladiumkomplexes mit Methyljodid kommt es zu einer Substitution eines der alkylierten Liganden durch Jodid, während der dialkylierte Platinkomplex kein koordiniertes Jodid enthält.

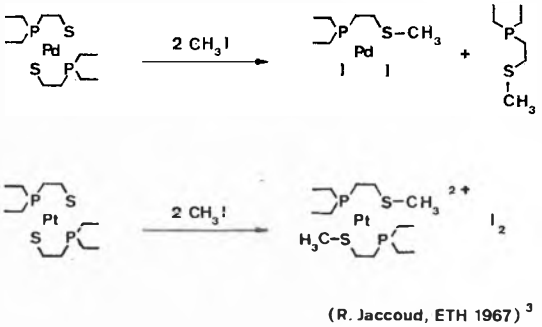


Abb. 3

Den Alkylierungsreaktionen in Abb. 2 und 3 liegt trotz der Mannigfaltigkeit der Reaktionsprodukte ein gemeinsames Prinzip zugrunde: die Alkylierung erfolgt

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 17. Oktober 1970 in Basel.

[1] E. W. ABEL und B. C. CROSSE, *J. Chem. Soc. (A) 1966*, 1377.
[2] A. AREGGER, Dissertation ETH, Nr. 3445 (1963).
[3] R. JACCOUD, Dissertation ETH, Nr. 4022 (1967).
[4] G. SCHWARZENBACH, *Chemické Zvesti 19* (1965) 200.
[5] G. SCHWARZENBACH und KAGAKU NO RYOIKI, special issue *84* (1968) 85 (japanisch).
[6] P. STRICKLER, *Helv. Chim. Acta 52* (1969) 270.

stets am einfach koordinierten Mercaptidschwefel, welcher dadurch in eine Thioätherfunktion übergeführt wird. Wir möchten solche Reaktionen deshalb als «S,S-Alkylierungen» bezeichnen.

Einen essentiell verschiedenen Ablauf zeigen demgegenüber Alkylierungen an 1 : 2-Komplexen bidentater Mercaptophosphine mit reduzierter Nukleophilie am Phosphor-Atom. Eine Reduktion der Nukleophilie und Basizität des Phosphors wird erreicht, indem man die Alkylsubstituenten am Phosphor ganz oder teilweise durch Arylgruppen ersetzt. Abb.4 zeigt einige Dialkylierungen an Komplexen solcher Liganden. Bei allen Umsetzungen mit organischen Halogeniden wird einer der beiden Chelatliganden am P und am S alkyliert und abgespalten, und es entsteht ein dinuklearer Halogenokomplex. Wir bezeichnen dieses Verhalten deshalb als «P,S-Alkylierung».

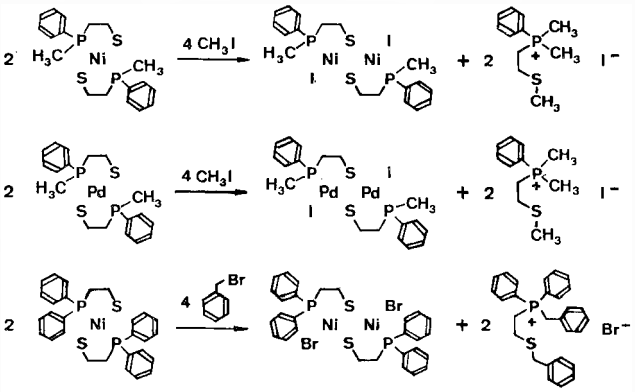


Abb.4

Ob S,S- oder P,S-Alkylierung stattfindet, hängt nicht nur von der Basizität des P-Atoms, sondern auch von der Koordinationsfähigkeit der Abgangsgruppe des Alkylierungsmittels ab. Wie Abb.5 zeigt, ergeben auch die Komplexe der Arylmercaptophosphine mit Et_3OBF_4 S,S-Dialkylierungsprodukte, welche mit Halogenid in dunkelgefärbte Komplexe der KZ 5 übergehen, wie sie bei der in Abb.2 (1.Zeile) gezeigten Alkylierung direkt entstehen. Auch der Palladiumkomplex ergibt diesmal einen fünffach koordinierten Monohalogenokomplex.

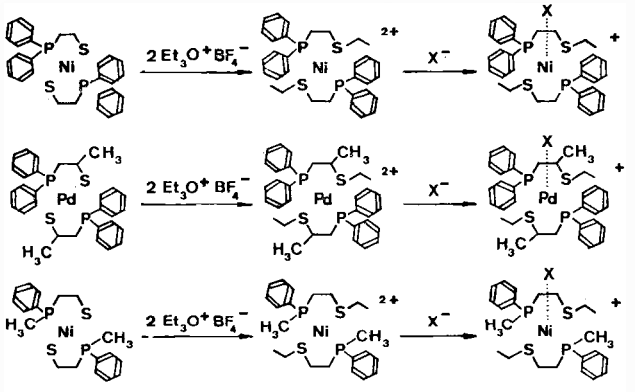
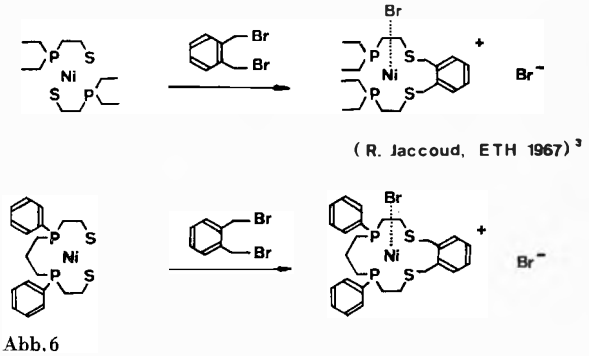


Abb.5

Dialkylierungen an mononuklearen Mercaptophosphinkomplexen lassen sich aber auch mit organischen Dihalogeniden ausführen. Abb.6 zeigt zwei derartige Reaktionen:



(R. Jaccoud, ETH 1967)[3]

Abb.6

Der Nickelkomplex von 2-Mercaptoäthyl-diäthylphosphin wird unter *trans-cis*-Isomerisierung S,S-alkyliert. Die Tatsache, daß sich in einer derartigen Umsetzung keine polymeren Produkte bilden, wird nach Busch[7] auf einen kinetischen «*template*»-Effekt zurückgeführt. Bei der zweiten Gleichung in Abb.6 handelt es sich um die Alkylierung des Komplexes eines quadridentaten Liganden, bei der trotz reduzierter Nukleophilie am P eine S,S-Alkylierung eintritt, unter Bildung eines neuartigen makrozyklischen Systems. Demgegenüber geht der Komplex eines analogen bidentaten Mercaptophosphins P,S-Alkylierung ein (Abb.4, Zeile 1). Offensichtlich kann auch ein Chelateffekt darüber entscheiden, ob P,S- oder S,S-Alkylierung stattfindet.

Es ließ sich daher nicht eindeutig voraussehen, welchen Verlauf die Alkylierung an einem Komplex eines bidentaten Liganden mit arylsubstituiertem P mit einem Dihalogenid nehmen würde. Man mußte die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß aus thermodynamischen und kinetischen Gründen wiederum eine S,S-Alkylierung unter Bildung eines neuen Chelatrings erzwungen werden könnte. Die Experimente zeigten aber, daß bei der Reaktion in diesen Fällen eine P,S-Alkylierung eintritt. Besonderes Interesse verdienen diese Prozesse deswegen, weil die dabei eliminierten Phosphoniumthioäther als Heterozyklen in überraschend hohen Ausbeuten entstehen. Abb.7 orientiert über eine Auswahl aus den durchgeführten Synthesen:

Neben 6-, 8-, 10- und 11-gliedrigen Heterozyklen entsteht wieder der entsprechende dinukleare Halogenokomplex. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich stets auf reines, kristallines Produkt. Polymere bildeten sich in keinem Versuch in mehr als 1% der Ausbeute und offenbar unabhängig von der Verdünnung. Die Ausbeuten sind von der Löslichkeit des Heterozyklus im Reaktionsmedium Chlorbenzol abhängig, wobei die

[7] M.C.Thompson und D.H.Busch, *J.Amer. Chem. Soc. 86* (1964) 3651.

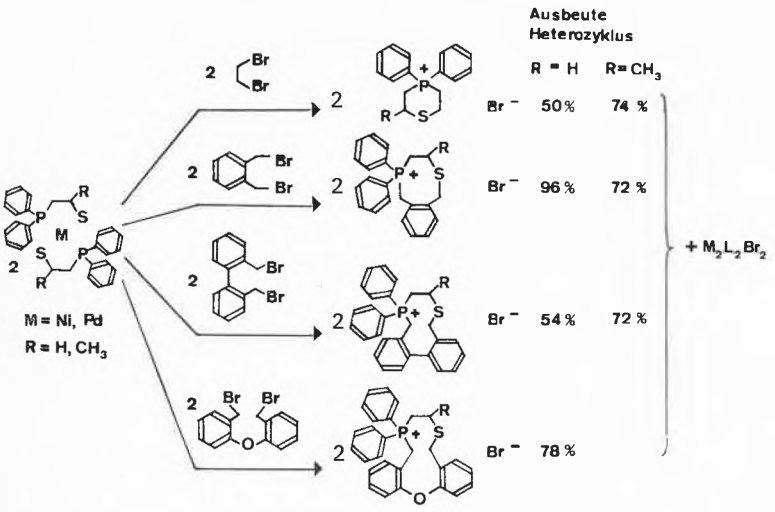


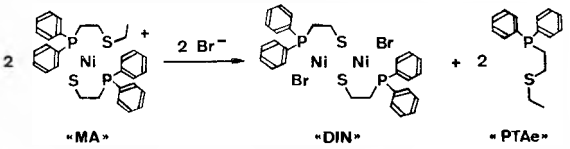
Abb. 7

löslicheren Salze weniger vollständig aus dem Reaktionsgemisch auskristallisiert werden konnten. Die Ausbeuten erwiesen sich dagegen praktisch unabhängig davon, ob der Nickel- oder der Palladiumkomplex eines bestimmten Liganden zur Alkylierung eingesetzt wurde.

Die hohen Ausbeuten, vor allem an Heterozyklen mittlerer Ringgröße, die bei diesen Reaktionen erzielt wurden, lassen uns annehmen, daß auch bei der P,S-Alkylierung ein «*template*»-Effekt wirksam sein muß. Der Mechanismus wurde noch nicht kinetisch untersucht. Lediglich ein qualitativer Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten mit verschiedenen Alkylierungsmitteln zeigte, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der P,S-Alkylierung offenbar die Dissoziation einer Kohlenstoff-Halogen-Bindung sein muß, denn organische Jodide reagieren schneller als Bromide bzw. Chloride und Benzylhalogenide schneller als Alkyl- bzw. Neopentylhalogenide.

Durch die Alkylierung des 1:2-Nickel-Komplexes von 2-Mercaptoäthyl-diphenylphosphin mit 1 Mol Triäthyloxoniumtetrafluoroborat gelingt es, ein S-Monoalkylierungsprodukt zu erhalten. Dieses reagiert in nichtwässerigen Lösungsmitteln mit Halogenidionen unter Bildung des dinuklearen Halogenokomplexes; dabei wird der Phosphinothioäther-Ligand freigesetzt.

Offenbar stimmen S,S- und P,S-Alkylierung im ersten Alkylierungsschritt überein. Erst das Verhalten der Monoalkylierungsstufe gegenüber dem freigesetzten Halogenidion ist für den unterschiedlichen Ablauf der S,S- und P,S-Alkylierung maßgebend. Ein «*template*»-Effekt in der P,S-Alkylierung könnte darin bestehen, daß der Alkylierungsschritt am Phosphor spätestens gleichzeitig mit der Ablösung des Phosphors vom Metall erfolgt.



$$\log K = \frac{[\text{«DIN»}]\cdot[\text{«PTAe»}]^2}{[Br^-]^2\cdot[\text{«MA»}]^4} \approx 5.3$$

(spektrophotometrisch)

Abb. 8

Gegenwärtig sind wir bestrebt, weitere Beispiele für diesen neuartigen Reaktionstyp zu finden, sowie kinetische und thermodynamische Parameter der einzelnen Schritte von P,S-Alkylierungen zu bestimmen.

W. Marty und G. Schwarzenbach
Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich

*Metallkomplexe mit α,ω-Bis(2-pyridyl)-alkanen**

Summary

Complexing agents of the type: 2-pyridyl-$(CH_2)_n$-2-pyridyl with n-values from one to six have been investigated. The stability of the complexes with Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ag^+ and Hg^{2+} have been determined. There is generally a strong decrease in complex stability when n is increased from 0 to 2. An almost constant value is reached by a further increase of the chain length n. The silver and mercury complexes behave exceptionally.

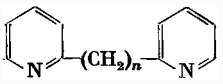
Einleitung

Die Theorie des Chelateffektes von Schwarzenbach[1] zeigt, daß die Stabilität der Chelatkomplexe zweizähniger Liganden beim Übergang vom Chelat-5-Ring zum Chelat-7-Ring stark abnimmt. Beim weiteren Vergrößern der Ringgliederzahl treten keine großen Änderungen in der Stabilität mehr auf. Die experimentelle Bestätigung dieser Theorie, z.B. anhand der zweizähnigen Polymethylendiamine[1], stieß auf folgende Schwierigkeiten: Neben den normalen mononuklearen Komplexen mußten auch Hydrogenkomplexe und mehrkernige Teilchen berücksichtigt werden. Zudem fand oft neben der Komplexbildung die Hydrolyse des Metallions statt. Aus diesem Grunde wählten wir die schwach basischen α,ω-Bis(2-pyridyl)-alkane als Komplexbild-

* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 17. Oktober in Basel.

[1] G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 2344.

ner. Die Synthesen dieser Liganden sind in der Literatur beschrieben[2–6].



$n = 1$ bis 6

Es zeigte sich, daß die Hydrolyse der Metallionen bei der Untersuchung unserer Liganden keinen oder nur einen geringen Einfluß hatte.

Bestimmung der Stabilitätskonstanten

Diese Pyridinliganden sind in den meisten Fällen genügend basisch, um die Komplexbildung *p*H-metrisch untersuchen zu können. Für die Messungen wurde die folgende galvanische Kette verwendet:

$$\text{Glas}\left|\begin{matrix}\text{Meßlösung}\\ \mu = 0{,}1\,(KNO_3)\end{matrix}\right\|0{,}1\,\text{m}\,KNO_3\left\|0{,}1\,\text{m}\,KCl\right|Hg_2Cl_2, Hg\,(20°)$$

Lösungen des protonierten Liganden wurden in Gegenwart eines Metallions mit starker Lauge titriert. Die Auswertung der Meßdaten (zugegebene Lauge, *p*H) erlaubt die Berechnung der Stabilitätskonstanten der gebildeten Komplexe[7].

Die Stabilität der Quecksilberkomplexe ist zu groß, um die Komplexbildung *p*H-metrisch studieren zu können. Hingegen kann man mit dieser Methode die Überführung des Quecksilberkomplexes in das lösliche Quecksilberhydroxid verfolgen, da bei dieser Reaktion zwei Protonen freigesetzt werden.

$$HgL^{2+} + 2H_2O \rightarrow Hg(OH)_2 + L + 2H^+ \qquad \text{I}$$

Je nach Ligand fand diese Hydrolyse im schwach sauren, neutralen oder schwach basischen Gebiet statt. Die Stabilitätskonstante des Quecksilberhydroxids ist bekannt[8]. Aus der Konstante der Reaktion I ist jene des Quecksilberkomplexes zu erhalten. Zudem können Potentialmessungen mit einer Quecksilberelektrode, kombiniert mit *p*H-Messungen, für die Bestimmung der gewünschten Konstanten dienen[9].

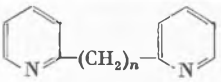
$$\text{Glas}\,\text{Hg}\left|\begin{matrix}\text{Meßlösung}\\ \mu = 0{,}1\,(KNO_3)\end{matrix}\right\|0{,}1\,\text{m}\,KNO_3\left\|0{,}1\,\text{m}\,KCl\right|Hg_2Cl_2, Hg\,(20°)$$

Bei der Ermittlung der Bildungskonstanten für die Silber- und Quecksilberkomplexe wurde zuerst angenommen, daß lediglich die normalen mononuklearen Komplexe zu berücksichtigen sind. Obwohl diese Annahme bei großen Chelatringen nicht vernünftig scheint, konnten die experimentellen Daten mit den langkettigen Dipyridylalkanen auf diese Weise erklärt werden.

So wurden die Zahlen erhalten, die in der Tabelle 1 aufgeführt sind. Es mußte abgeklärt werden, ob diese Annahme richtig war oder ob die Komplexbildung auch mit anderen Gleichgewichten zu beschreiben wäre. Dazu wurden folgende Überlegungen angestellt:

[2] E. Leete, *Can. J. Chem. 30* (1952) 563.
[3] H. C. Beyerman und J. S. Bontekoe, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 74* (1955) 1395.
[4] N. J. Leonard und J. H. Boyer, *J. Amer. Chem. Soc. 72* (1950) 4818.
[5] J. D. Anderson und M. M. Baizer, *J. Org. Chem. 30* (1965) 1645.
[6] L. M. Jampolsky und Mitarbeiter, *J. Amer. Chem. Soc. 74* (1952) 5222.
[7] G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta 33* (1950) 947.
[8] G. Anderegg und Mitarbeiter, *Helv. Chim. Acta 41* (1958) 988.
[9] G. Schwarzenbach und G. Anderegg, *Helv. Chim. Acta 37* (1954) 1289.

Tabelle 1



Metall	Konstante	$n=0$	$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$
H^+	$\log K_1$	4,49	5,18	5,80	6,15	6,25	6,33	6,38
	$\log K_2$	–	2,69	3,99	4,80	5,27	5,45	5,61
Co^{2+}	$\log K_1$	6,06	3,46	1,3	1,3	1,2	1	1,6
	$\log K_2$	5,36	2,82					
	$\log K_{1H}$		1,9	1	1	< 1	< 1	1,3
	$\log K_{21}$		1,9					
Ni^{2+}	$\log K_1$	7,13	5,02	1,4	1,4	1,2	1	1,6
	$\log K_2$	6,88	4,15					
	$\log K_{1H}$			1,1	1	< 1	< 1	1,3
Cu^{2+}	$\log K_1$	8,0	6,7	3,41	2,8	2,6	2,7	2,9
	$\log K_2$	5,6	5,1	2,17				
	$\log K_{1H}$			1,3				
	$\log K_{21}$			1,4				
Zn^{2+}	$\log K_1$	5,30	2,81	1,4	1,3	1	1	1,5
	$\log K_2$	4,53	2,39					
	$\log K_{1H}$		2,0	1	1	< 1	< 1	1,1
	$\log K_{21}$		2,1					
Cd^{2+}	$\log K_1$	4,25	3,04	1,3	1,3	1,1	1	1,5
	$\log K_2$	3,6	2,54					
	$\log K_{1H}$		2,1	1	1	< 1	< 1	1,2
	$\log K_{21}$		2,1					
Ag^+	$\log K_1$	3,84	3,33	3,20	3,44	3,72	4,52	4,1
	$\log K_2$	3,53	3,08	2,73	2,99	2,72	–	–
	$\log K_{1H}$		1	1,3			1,7	1,9
	$\log K_{21}$		1,4	1,6				
Hg^{2+}	$\log K_1$	9,64	7,8	7,0	7,8	8,3	9,6	9,2
	$\log K_2$	7,1	6,5	4,4	4,0	3,2	–	–

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \qquad K_2 = \frac{[ML_2]}{[M][L]^2} \qquad K_{1H} = \frac{[MHL]}{[M][HL]} \qquad K_{21} = \frac{[M_2L]}{[ML][M]}$$

Es soll ein einziger, aber beliebiger Komplex $M_iH_jL_n$ mit Stabilitätskonstante K in Lösung existieren.

$$K = \frac{[M_iH_jL_n]}{[M]^i[H]^j[L]^n}. \qquad (1)$$

Wir suchen eine Beziehung zwischen einer experimentell bestimmbaren Größe und den Unbekannten i, j und n.

Fall 1

$[M]_t$ = konstant: $[M] \ll [M]_t$; $[L]_t > 2\,[M]_t$;

$[L]_t$ wird variiert.

Durch Logarithmieren von (1) erhält man für zwei verschiedene totale Ligandkonzentrationen:

$$[L]_{t,1}\text{: } \log K = \log [M_iH_jL_n]_1 - i \log [M]_1 - n \log [L]_1 + j\,pH_1 \qquad (2)$$

$$[L]_{t,2}\text{: } \log K = \log [M_iH_jL_n]_2 - i \log [M]_2 - n \log [L]_2 + j\,pH_2 \qquad (3)$$

Für gleiches *p*H ergibt sich aus (2) und (3):

$$i \log \frac{[M]_1}{[M]_2} = n \log \frac{[L]_2}{[L]_1}. \qquad (4)$$

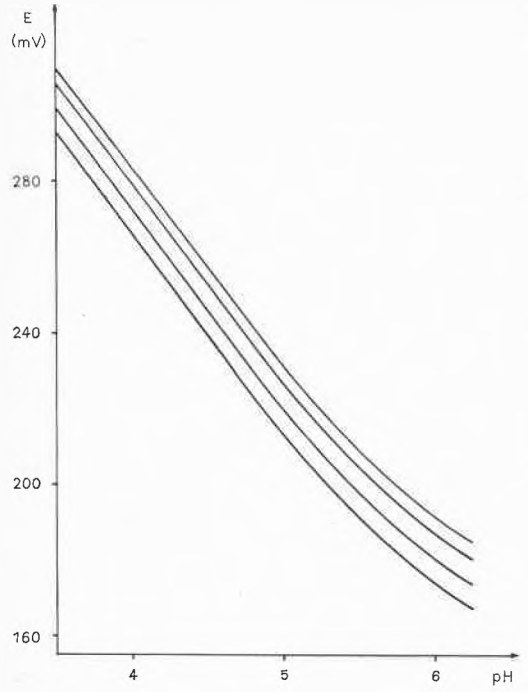


Abb. 1

$[Hg]_t = 10^{-4}$ mol/l
$[L]_t = 0{,}4$ bis $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ mol/l

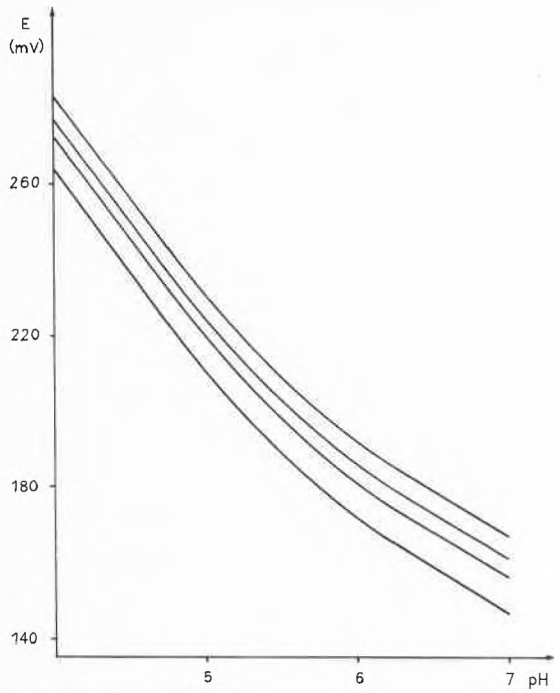


Abb. 2

$[Hg]_t = 0{,}5$ bis $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ mol/l
$[L]_t = 10^{-2}$ mol/l

Durch Kombination der Gleichung (4) mit der Nernstschen Gleichung (5) erhält man die Beziehung (6).

$$\Delta E = \frac{s}{m} \cdot \log \frac{[M]_1}{[M]_2}. \qquad (5)$$

$$\frac{n}{i} = \Delta E \frac{m}{s} \Big/ \log \frac{[L]_2}{[L]_1}. \qquad (6)$$

Dabei bleibt das Verhältnis der freien Ligandkonzentrationen konstant, so daß der Potentialunterschied ΔE proportional n/i ist. Der Wert für n/i kann somit experimentell bestimmt werden.

Fall 2

$[L]_t$ = konstant; $[M] \ll [M]_t$; $[L]_t > 2[M]_t$;
$[M]_t$ wird variiert.

Eine der Gleichung (6) entsprechende Gleichung (7) kann in analoger Weise hergeleitet werden.

$$i = \log \frac{[M_i H_j L_n]_1}{[M_i H_j L_n]_2} \Big/ \Delta E \frac{m}{s}. \qquad (7)$$

Die Anwendung dieser Überlegungen auf das System Quecksilber/1,5-Bis(2-pyridyl)-pentan ergab folgende Resultate:

Abb. 1 zeigt die Potentialkurven bei verschiedenen totalen Ligandkonzentrationen. Mit Hilfe der Gleichung (6) kann man das Verhältnis n/i berechnen. Dieser Quotient ist konstant und beträgt 1.

In Abb. 2 sind die experimentellen Kurven für verschiedene totale Metallkonzentrationen wiedergegeben. Die Beziehung (7) liefert die Anzahl Quecksilberionen pro Komplex. Mit Sicherheit beträgt diese Zahl 1. Da das Produkt $[Hg^{2+}][L]$ bei jedem Meßpunkt gleich groß ist, kann die Bildung von Hydrogenkomplexen vernachlässigt werden.

Es steht somit fest, daß bei unseren experimentellen Bedingungen das Quecksilberion mit 1,5-Bis(2-pyridyl)-pentan nur den 1 : 1-Komplex bildet.

Resultate

Die Tabelle 1 gibt die mit den verschiedenen Methoden bestimmten Stabilitätskonstanten wieder. Die Werte für α,α'-Dipyridyl ($n = 0$) stammen von ANDEREGG[10]. Alle Messungen wurden bei Ionenstärke 0,1 (KNO_3) und 20° durchgeführt.

In Abb. 3 sind die Bildungskonstanten der 1 : 1-Komplexe in Funktion der Ringgliederzahl aufgetragen.

Diskussion

Der Stabilitätsabfall beim Übergang vom Chelat-5-Ring zum Chelat-7-Ring ist ausgeprägt. Wie zu erwarten war, treten bei den Komplexen der Liganden mit mehr als zwei Methylengruppen keine großen Änderungen in der Stabilität mehr auf. Ein deutlich anderes Verhalten

[10] G. ANDEREGG, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2397.

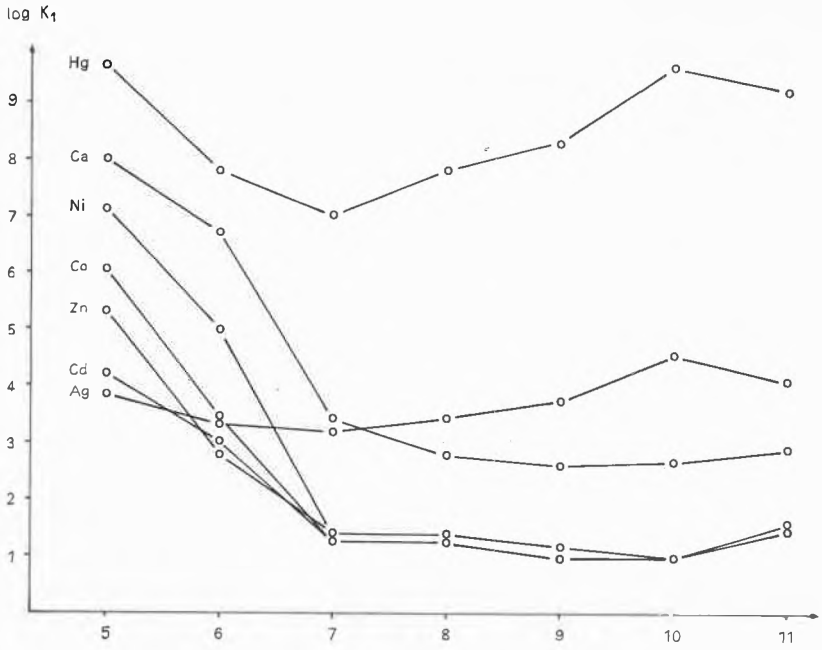


Abb. 3

zeigen die Bildungskonstanten mit Silber und Quecksilber: Beide Metallionen bilden mit 1,2-Bis(2-pyridyl)-äthan den unstabilsten und mit 1,5-Bis(2-pyridyl)-pentan den stabilsten Komplex. Dies ist verständlich, da diese beiden Kationen bestrebt sind, ihre ersten zwei Ligandatome in linearer Anordnung zu binden. Erst bei den langkettigen Dipyridylalkanen ($n \geq 5$) kann ein spannungsfreier 1 : 1-Komplex gebildet werden, der diese Bedingung erfüllt.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

H. Bühler und G. Anderegg
Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich

*Etude de l'image latente par autoradiographie**

Summary

Monocrystalline plates of AgBr were treated on one side with Ag^{110m}, and exposed to a beam of light 1 mm wide. Following by autoradiography the emission of beta-rays in function of time, one observes at first a clear image which enlarges itself, disappears and is replaced by an image of the same width as the beam of light and darker than the surrounding region. Rate of diffusion of silver ions and strong absorption of the beta-rays by silver bromide may be the cause of this phenomenon.

Les travaux consacrés à l'étude de l'image latente font, d'une manière générale, appel au développement de l'image par des révélateurs chimiques ou physiques. Ces méthodes ont l'inconvénient majeur d'impliquer une attaque superficielle. Nous présentons ici une méthode pour étudier la photolyse des halogénures d'argent par autoradiographie.

Des plaques monocristallines de bromure d'argent sont préparées, à partir de la substance en fusion, soit par ascension capillaire entre deux feuilles de verre distantes de quelques dixièmes de mm[1], soit par une méthode[2] dérivée de celles de Bridgmann[3] et de Stockbarger[4], ceci sous atmosphère contrôlée d'air ou de brome. Les masses de bromure d'argent obtenues sont débitées en disques de quelques mm d'épaisseur qui sont ensuite polis sur du velours imprégné de cyanure de potassium.

Les cristaux, protégés contre les poussières, sont maintenus à 130 °C pendant plusieurs heures. Après retour à la température ambiante, ils sont couverts d'une goutte de solution 0,1 M de nitrate d'argent contenant des ions Ag^{110m}, émetteurs de β^- et γ ($T_{1/2} = 256$ jours).

Après un jour environ, le cristal est lavé et séché, puis la face marquée est soumise à un faisceau de lumière d'environ 1 mm de largeur provenant d'une lampe à vapeur de mercure (type Osram 3739 spektral Hg/3 KLX) placée à 20 cm du cristal. La durée de l'exposition

* Présenté à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie le 17 octobre 1970 à Bâle, Communication préliminaire.

[1] J.-G. Fernandez-Garcia, R. Steiger, M. Guillemin et Ch.-G. Boissonnas, *Helv. Chim. Acta 50* (1967) 175.
[2] M. Guillemin, Ch.-G. Boissonnas et J.-G. Fernandez-Garcia, *Chimia 23* (1969) 409.
[3] P. W. Bridgmann, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 60* (1925) 303.
[4] H. E. Buckley, *Crystal Growth*, Wiley, New York 1951, p. 77.

est comprise entre 5 secondes et 3 minutes. Le cristal est alors posé sur une émulsion nucléaire (Kodak AR 10) sensible uniquement aux β^- de l'argent 110 m (face marquée en contact avec l'émulsion), pendant une durée comprise entre dix heures et deux jours, selon son activité. L'autoradiographie est répétée à des intervalles de l'ordre d'une journée.

Les images autoradiographiques obtenues dépendent de la qualité des cristaux. Ceux qui ont été préparés à l'air (présence d'argent colloïdal) donnent, lors des premières autoradiographies, une image claire de la largeur du faisceau lumineux (fig. 1), puis lors d'autoradiographies ultérieures, une image claire deux à quatre fois plus large que le faisceau (fig. 2). Une autoradiographie prise plus longtemps encore après l'exposition donne une image de la largeur du faisceau et plus foncée que le fond (fig. 3). La vitesse d'élargissement des bandes claires augmente avec la durée d'exposition à la lumière. Les cristaux les plus purs, préparés en présence de brome (pour éviter la décomposition), donnent, dès la première autoradiographie, une image de la largeur du faisceau et plus foncée que le reste du cristal. Les résultats des autoradiographies sont les mêmes si les cristaux sont placés, non pas en contact, mais à plusieurs dixièmes de mm de l'émulsion.

Fig. 1 Fig. 2 Fig. 3

Nous avons montré précédemment[2] que la présence d'argent colloïdal, résultant d'une décomposition partielle lors de la fusion, a pour conséquence une très grande diminution de coefficient de diffusion des ions argent dans le cristal. D'autre part, une couche de bromure d'argent de quelques μm d'épaisseur suffit à absorber une proportion appréciable des radiations β^-. Il se pourrait que les aspects des autoradiographies soient en rapport avec ces constatations. Une étude systématique est en cours afin d'établir une relation plus étroite entre l'autoradiographie et l'image latente.

M. Guillemin, F. Sollberger, J.-G. Fernandez-Garcia, J.-F. Reber et Ch.-G. Boissonnas
Laboratoire de chimie physique, Université de Neuchâtel

*On-Line-Computer-Betriebssystem für ein niederauflösendes Massenspektrometer**

Summary

An on-line-computer-system for the data-acquisition and the analysis of a low-resolution mass-spectrum is described. It is possible to record the spectrum pointwise or calculate the mass peaks (time and intensity) in real-time, to do the mass assignment, to standardize the peak intensities and to calculate mean values and errors of intensities in different mass recordings. This is accomplished by a small computer with only 8k-core-memory and no bulk-storage device.

Bei der Aufnahme eines Massenspektrums (MS) fällt eine große Menge von Meßdaten an, die üblicherweise mühsam von Hand dem Analogspektrum entnommen werden müssen. Das Massenspektrum einer typischen organischen Verbindung liefert etwa 80 bis 150 Peaks, deren m/e-Werte im niederaufgelösten MS mit Sicherheit auf eine Einheit genau festgelegt und die zugehörigen Intensitäten ausgemessen werden müssen. Häufig ist es nicht möglich, die Massen durch Abzählen von bekannten Peaks her festzulegen. In diesem Fall müssen die Koeffizienten der Masseneichfunktion aus den Positionen bekannter Peaks bestimmt werden. Gleichung I gibt die Eichfunktion für das hier benützte Massenspektrometer (t = Scan-Zeit).

$$m/e = A * t^2 + B * t + C. \qquad \text{I}$$

Als Intensitätsmaß wird bei der Auswertung von Hand normalerweise die Peak-Höhe genommen, wobei es bei Verwendung eines Mehrkanal-UV-Schreibers häufig recht schwierig ist, im Spektrum die Peak-Spitzen zu finden. Zudem müssen die exakten Verstärkungsverhältnisse zwischen den Schreiberkanälen bekannt sein.

Diese Arbeiten kann nun der On-Line-Computer übernehmen, der das Spektrum in Tabellenform mit m/e-Werten und den zugehörigen Intensitäten darstellt.

Hardware-Konfiguration (Abb. 1)

Die hier benützten Einrichtungen bestehen aus folgenden Teilen: 1) einem Massenspektrometer mit den zugehörigen Analog-Kontrolleinheiten, 2) dem Kleincomputer und 3) der Interface-Einheit.

Computer und Interface stehen nicht ausschließlich diesem Projekt zur Verfügung und sind deshalb für vielseitige Einsatzmöglichkeiten eingerichtet.

* Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 17. Oktober 1970 in Basel.

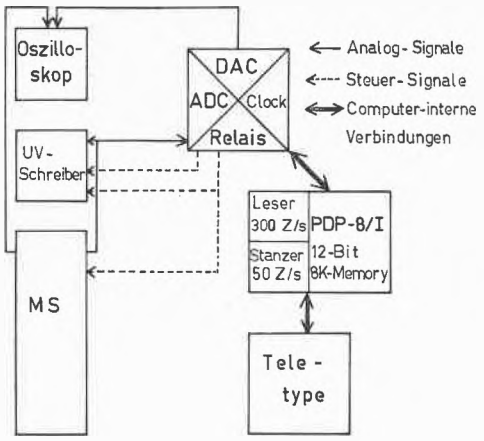


Abb. 1

Zur Massenanalyse wird ein Time-of-Flight-Massenspektrometer (Typ Bendix 12-107, modifiziert) mit einer quadratischen Maßenskala nach Gleichung I verwendet. Ein Oszillograph (Tektronix 545A) und UV-Schreiber (Typ S.E. 2005) mit 4 Kanälen (1 : 3 : 10 : 30) und einem Markierkanal werden als Analog-Registriergeräte verwendet. Der Oszillograph dient zusätzlich zur Wiedergabe des im Computer gespeicherten Punktspektrums.

Als Kleincomputer steht ein PDP-8/I (Digital Equipment Corp.) mit 12 Bit Wortlänge und 8K-Kernspeicher zur Verfügung. Als periphere Geräte werden ein Fernschreiber Modell Teletype ASR 33, ein schneller optischer Leser sowie ein schneller Lochstreifenstanzer benützt.

Von der für verschiedene Zwecke gebauten Interface-Einheit[1] werden die folgenden Einrichtungen gebraucht:

1. Ein 12-Bit-AD-Converter (Prinzip sukzessiver Approximation, Öffnungszeit 35 μs) mit Multiplexer. Die maximale Signalfrequenz beträgt bei voller Amplitude 2,2 Hz. Diese Bedingung wird für das hier verwendete Massenspektrometer gerade erfüllt. Für höhere Frequenzen müßte eine Sample-and-Hold-Einheit eingebaut werden.
2. Eine Real-Time-Clock als Zeitbasis für das Sampling. Nach Ablauf der eingestellten Zeit (1 ms) wird ein Flag gesetzt, der auf den CPU-Interrupt geschaltet wird.
3. Zwei 12-Bit-DA-Converter zur Wiedergabe des punktweise gespeicherten Spektrums auf dem Oszillographen.
4. Als digitaler Ausgang 3 Relais (2 ms Ansprechzeit) zur Übermittlung der Start/Stop-Befehle für den Massen-Scan und Papiervorschub des UV-Schreibers. Das dritte Relais steuert den Peak-Marker des UV-Schreibers.

[1] Entwurf und Ausführung: K. GRUBER.

Anforderungen

1. Programmsteuerung

Der Dialog mit dem Computer und die Kontrolle des Programmablaufs erfolgt über den Teletype. Start- und Stop-Befehle für MS und UV-Schreiber werden vom Computer gegeben, hingegen werden die Einstellungen am MS von Hand vorgenommen.

2. Zu speichernde Daten

Das Spektrum soll auf zwei Arten gespeichert werden können:

a) Peak-Position und zugehörige Intensität (Normalfall).
b) Alle Meßpunkte des Spektrums (Punktspektrum) zur Überprüfung der Aufnahmebedingungen und zur Weiterverarbeitung auf einem andern Computer.

3. MS-Output

a) Teletype: Massenspektrum in Tabellenform (m/e und Intensitäten).
b) Lochstreifen-Stanzer: Originaldaten auf Lochstreifen für Aufbewahrung oder Weiterverarbeitung.
c) UV-Schreiber: Registrierung des zugehörigen Analogspektrums mit automatischer Markierung der vom Computer registrierten Massen-Peaks.
d) Kathodenstrahl-Oszillograph: Wiedergabe eines gespeicherten Punktspektrums zur Überprüfung der Aufnahmebedingungen (Störsignale, Anzahl Meßwerte pro Peak, usw.)

4. On-Line-Weiterverarbeitung

a) Bestimmung der Eichfunktion $m/e = f(t)$ (Massenzuordnung).
b) Normierung der Intensitäten.
c) Berechnung von Mittelwert und Streuung der Intensitätswerte gleicher Massenpeaks aus verschiedenen Aufnahmen.

Software

Das nach den im vorangehenden Kapitel erwähnten Anforderungen entwickelte Programm setzt sich aus 18 Befehlen zusammen (siehe Anhang). Diese Befehle können auch – im besondern für die Auswertung – auf Lochstreifen programmiert und über den optischen Leser eingegeben werden. Für diverse Optionen wird das Switch-Register der Computer-Konsole benützt. Das Programm ist jedoch so ausgelegt, daß für den Normalbetrieb die Kontrolle über den Teletype genügt. Computer und Interface können deshalb in einem andern Labor aufgestellt werden. Auf diese Weise kann der Computer wirkungsvoller für verschiedene Aufgaben ein-

gesetzt werden, ohne daß dadurch auf die Vorteile eines «dedicated system» verzichtet werden müßte.

Um den Kernspeicher optimal auszunützen, wurde das Programm in Assembler-Sprache geschrieben, unter Benützung eines «Arithmetic-Floating-Point-Package» (Digital-8-5-S).

Da kein schneller Massenspeicher vorhanden ist, muß das digitalisierte Spektrum in dem vom Programm nicht benutzten Teil des Kernspeichers untergebracht werden. Dazu stehen etwa 3600 Adressen zur Verfügung. Für die Aufnahme eines einzigen Spektrums zwischen m/e = 12 und 200 werden rund 10000 Meßwerte benötigt. Deshalb müssen die Meßdaten in Real-Time, d.h. noch während der Aufnahme, in die effektiv benötigte Information umgewandelt werden. Diese besteht, wie früher gezeigt, aus Position und Intensität für jeden Peak.

Als Intensitätswert kann man das Peak-Maximum festhalten oder über alle Meßwerte eines Peaks summieren. Um den Digitalisierungsfehler kleiner als 1% zu halten, werden pro Peak etwa 20 Meßwerte benötigt.

Zur Bestimmung der Peak-Position gibt es ebenfalls zwei Möglichkeiten: Man kann die Position des Maximums festhalten oder diejenige des Schwerpunktes berechnen. Mit der ersten Methode werden zur Real-Time-Verarbeitung eines Meßwertes nur 150 μs benötigt. Zudem wird das Peak-Maximum bei überlappenden Peaks weniger stark verschoben. Bei der Schwerpunktsbestimmung werden etwa 450 μs benötigt. Mit der integrierten Intensität und der Schwerpunktsposition erhält man bei guter Auflösung bessere Resultate, da der ganze Peak und nicht nur das Maximum berücksichtigt wird. Für die Position des Schwerpunktes T_s gilt Gleichung II:

$$T_s = \frac{\Sigma t_i * \mathrm{Int}_i}{\Sigma\, \mathrm{Int}_i} . \qquad \mathrm{II}$$

Der Zähler kann umgeformt werden zu:

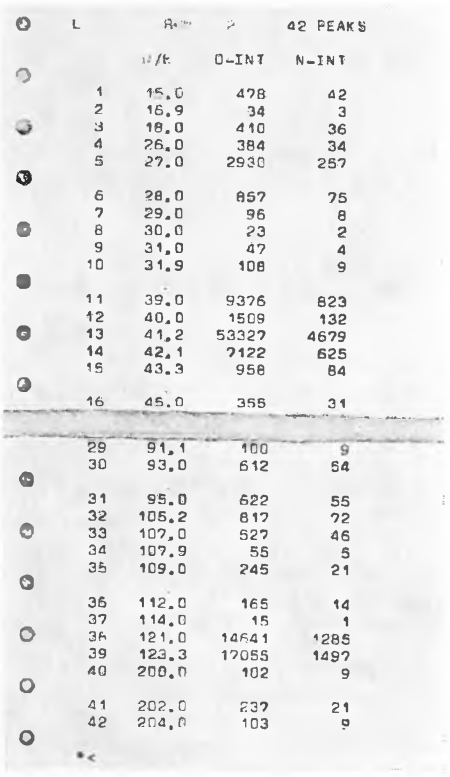
$$\Sigma t_i * \mathrm{Int}_i = t_1 * \mathrm{Int}_1 + (t_1 + \Delta t) * \mathrm{Int}_2 + (t_1 + 2\Delta t) * \mathrm{Int}_3 + \cdots , \qquad \mathrm{III}$$

und man erhält mit $\Delta t = 1$:

$$T_s = t_1 + \frac{(\mathrm{Int}_2 + 2 * \mathrm{Int}_3 + \cdots)}{\Sigma\, \mathrm{Int}_i} = t_1 + \frac{S_2}{S_1} . \qquad \mathrm{IV}$$

Zur Reduktion des Spektrums in Real-Time auf die signifikante Information genügt es also, für jeden Peak die Startzeit festzuhalten sowie die Summen S_1 und S_2 zu bilden. Diese drei Werte werden als Fixed-Point-Zahlen mit doppelter Genauigkeit (24 Bit) gespeichert und benötigen somit 3 * 2 = 6 Speicherworte pro Peak. Die Umwandlung in 3-Wort-Floating-Point-Format (36 Bit) und die Berechnung der T_s erfolgt automatisch nach Abschluß einer Aufnahme. Die beiden Werte für Position und Intensität benötigen dann je 3 Speicherworte und werden an den gleichen Adressen gespeichert, die vorher t_1, S_1 und S_2 enthielten. Total können etwa 500 Peaks gespeichert werden.

Ein weiteres Problem bildet die automatische Peak-Erkennung. Die Registrierung eines Peaks beginnt, wenn das Signal einen festgelegten Schwellenwert überschritten hat, und wird beendet, sobald dieser wieder unterschritten wird. Nicht aufgelöste Peaks, zwischen denen das Signal nicht unter den Schwellenwert sinkt, können getrennt werden, indem man die Neigung des Signals verfolgt. Um zu verhindern, daß ein einzelner abweichender Meßwert (Rauschen) den Peak zerschneidet, werden immer drei aufeinanderfolgende Meßwerte gespeichert und miteinander verglichen.

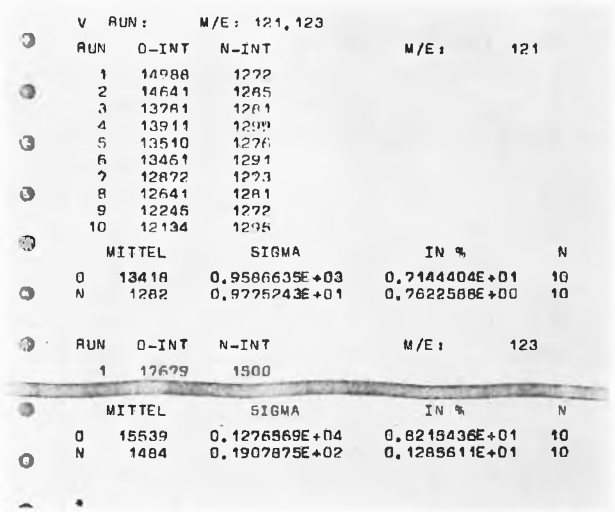


L		M/E	O-INT	N-INT
				42 PEAKS
	1	15.0	478	42
	2	16.9	34	3
	3	18.0	410	36
	4	26.0	384	34
	5	27.0	2930	257
	6	28.0	857	75
	7	29.0	96	8
	8	30.0	23	2
	9	31.0	47	4
	10	31.9	108	9
	11	39.0	9376	823
	12	40.0	1509	132
	13	41.2	53327	4679
	14	42.1	7122	625
	15	43.3	958	84
	16	45.0	355	31
	29	91.1	100	9
	30	93.0	612	54
	31	95.0	622	55
	32	105.2	817	72
	33	107.0	527	46
	34	107.9	55	5
	35	109.0	245	21
	36	112.0	165	14
	37	114.0	15	1
	38	121.0	14641	1285
	39	123.3	17055	1497
	40	200.0	102	9
	41	202.0	237	21
	42	204.0	103	9

Abb. 2

Abb. 2 zeigt einen Ausschnitt aus dem Spektrum von Propylen-di-bromid. Die m/e-Werte wurden aus den Schwerpunktspositionen berechnet, und für die Intensitäten wurden die Flächensummen bestimmt. Neben den Originalintensitäten sind die normierten Werte aufgeführt, wobei in diesem Fall die Summe aller Intensitäten gleich 10000 gesetzt wurde. Das Triplett bei m/e = 200 gehört zum Molekül-Peak mit zwei Brom-Atomen.

Über die Genauigkeit der Intensitätsmessung gibt Abb. 3 Aufschluß. Aus 10 Aufnahmen wurden Mittelwert und Streuung für die Massen 121 und 123 berechnet. Bei den Originalintensitäten erkennt man einen Drift, der auf den Druckabfall während der Messungen zurückzuführen ist. Die prozentualen Streuungen liegen entsprechend hoch bei etwa 7 und 8%. Durch die Normie-



```
V  RUN:      M/E: 121,123
RUN    O-INT    N-INT                M/E:        121
  1    14988     1272
  2    14641     1285
  3    13781     1281
  4    13911     1299
  5    13510     1276
  6    13461     1291
  7    12872     1273
  8    12641     1281
  9    12245     1272
 10    12134     1295
   MITTEL          SIGMA              IN %          N
O    13418     0.9586635E+03     0.7144404E+01    10
N     1282     0.9775243E+01     0.7622588E+00    10

RUN    O-INT    N-INT                M/E:        123
  1    17679     1500
   MITTEL          SIGMA              IN %          N
O    15539     0.1276569E+04     0.8215436E+01    10
N     1484     0.1907875E+02     0.1285611E+01    10
```

Abb. 3

rung der Intensitäten über das ganze Spektrum fällt der Drift heraus, und die Streuungen liegen bei etwa 1%.

Anhang

Zusammenfassung der Programmbefehle

Mit diesen Befehlen wird der entsprechende Programmteil aufgerufen und – wenn weitere Informationen benötigt werden – ein Dialog mit dem Teletype eingeleitet.

Aufnahme

zA z repetitive Aufnahmen (Runs). Position und Intensität werden gespeichert (Sampling-Intervall und Aufnahmezeit wählbar).

zB wie *A*, aber alle Meßwerte werden gespeichert (Punktspektrum).

Kontrolle der Aufnahmebedingungen

D Wiedergabe des Punktspektrums «B» auf dem Oszillographen.

Wahl eines Runs für die Auswertung

zR Die Daten des Runs *z* können ausgewertet werden.

Listing

x,y L Listing des Spektrums von Peak *x* bis *y*. *x* und *y* können Peak-Nummern oder m/e-Werte bedeuten (Option mit Switch-Register).

Massenzuordnung

Für die Identifizierung der Eich-Peaks stehen drei verschiedene Befehle zur Verfügung.

C Berechnung der Eichkoeffizienten *A*, *B* und *C* durch quadratische Regression.

Weitere Auswertung der Intensitäten

x,y N Normierung. Summe der Intensitäten der Peaks *x* bis *y* wird gleich 10000 gesetzt.

V Berechnung von Mittelwert und Streuung der Intensitäten aus mehreren Runs.

Dokumentation (wird nur mit dem Teletype geschrieben und nicht gespeichert)

Drei Befehle für Aufnahmeprotokoll, Peak-Zuordnung und beliebigen Text.

Diverse

zF Run *z* löschen.

x,y G Für die Run *x* bis *y* je eine wählbare Folge von Befehlen ausführen (speziell geeignet für die Auswertung).

«*x,y*» bezieht sich auf den ersten und letzten Run bzw. Peak, mit dem der Befehl ausgeführt werden soll. Wird diese Angabe weggelassen, so gilt der Befehl für alle Runs bzw. Peaks.

R. Knutti und R. E. Bühler
Physikalisch-Chemisches Laboratorium ETH Zürich

En-Synthesen (substituierende Additionen) mit Cyansäureester, Isocyansäureestern und Chinonen an nichtbenzoiden Aromaten und Heterozyklen*

Summary

Ester of the cyanic and isocyanic acids as well as 1,4- and 1,2-quinones perform en-syntheses with azulenes and some heterocycles. These reactions are catalysed by heat, UV-light and Lewis-acids. Some of the reactions-products of the azulenes are easily polarised, visible by changes of colour.

Chemische Abwandlungen an den farbigen, basischen Azulenen sind durch auftretende Farbänderungen dem Auge wahrnehmbar, so daß Azulene als Schrittmacher für das Auffinden und die Untersuchung neuartiger Reaktionen verwandter farbloser organischer Verbindungen dienen konnten[1]. Optische, für die Azulenchemie charakteristische Verschiebungssätze[2] gestatten hierbei,

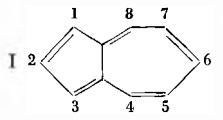
* Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen anläßlich der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel am 17. Oktober 1970.

[1] W. Treibs, Azulene als Schrittmacher neuer elektrophiler Reaktionen, *Chemiker-Ztg. 90* (1966) 691.

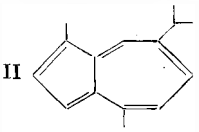
[2] Vgl. E. Heilbronner, in D. Ginsburg, *Non benzenoid aromatic compounds*, Interscience, New York/London 1959, S. 221.

analytisch Ort und Art des chemischen Angriffs festzustellen. An umfangreichen Versuchsreihen konnten wir zeigen, daß sich Dienophile an Azulene nicht zyklisierend in Form von Diels-Alder-Reaktionen anlagern, sondern genau wie an Pyrole[3] und einige andere Heterozyklen, substituierend, und zwar an den elektronenreichsten Molekülstellen 1 und 3 des Azulenfünfrings.

Außer den bekannten Dienophilen ließen sich auch die neuerdings leicht darstellbaren Cyansäureester, ferner Isocyansäureester und Chinone an das unsubstituierte Azulen I und an 1,3-Dimethyl-7-isopropylazulen (Guajazulen) II substituierend anlagern, Umsetzungen, die bei Normalbedingungen äußerst langsam verlaufen und wie die früheren En-Synthesen der Azulene durch Temperaturerhöhung, UV-Bestrahlung und besonders durch Lewis-Säuren beschleunigt werden.



Maximum (mμ): 583



603

A) Cyansäureester als Enophile

Von Cyansäureestern standen 2,4-Dimethyl-cyanat $(CH_3)_2C_6H_3{-}O{-}C{\equiv}N$ (III) und 1-Naphthylcyanat $C_{10}H_7{-}O{-}C{\equiv}N$ (IV) zur Verfügung.

Beide Ester setzten sich mit Azulen (AzH) I und Guajazulen II in Gegenwart von Lewis-Säuren bei längerem Stehen oder kurzem Sieden in Schwefelkohlenstoff oder Dioxan zu den 1 : 1-Moladdukten (I + III), (I + IV), (II + III) und (II + IV) um unter jeweils hypsochromer Verschiebung des Hauptmaximums des Ausgangsazulens im Sichtbaren:

$$RO{-}C{\equiv}N + AzH = RO{-}CH{=}N{-}Az$$

Auch cyansaure Salze ließen sich unter den gleichen Bedingungen mit Azulenen zu kristallisierten Addukten umsetzen.

B) Isocyansäureester als Enophile

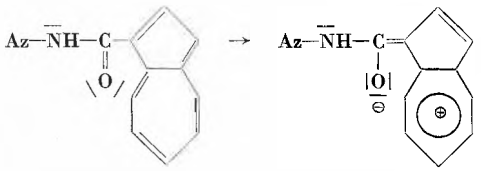
Als Enophile dienten:

V	Phenyl-isocyanat	$C_6H_5{-}N{=}C{=}O$
VI	*p*-Chlorphenyl-isocyanat	$Cl{-}C_6H_4{-}N{=}C{=}O$
VII	Cyclohexyl-isocyanat	$C_6H_{11}{-}H{=}C{=}O$

Isocyansäureester $R_1{-}N{=}C{=}O$ setzen sich bekanntlich mit Alkoholen R_2OH zu Urethanen $R_1{-}NH{-}COOR_2$, mit Aminen R_2NH_2 zu Harnstoffen $R_1{-}NH{-}CO{-}NH{-}R_2$ um. Bei Azulenen (AzH) und ähnlichen Verbindungen waren analoge Additionsprodukte $R_1{-}NH{-}CO{-}Az$ zu erwarten:

Addukt		FP	Maximum sichtbar (mμ)	IR (cm^{-1}; KBr)			
I + V:	gelbe Kristalle	Zersetzung	458	3120	1665/15	1540	1500
I + VI:	gelbes Öl		457	3100	1600	1560	1500
I + VII:	gelbes Öl		460	3200	1635	1550	1500
II + V:	blaue Kristalle	174/175	588	3180	1630	1570	1520
II + VI:	blaue Kristalle	227/228	586	3180	1640	1580	1520
II + VII:	blaue Kristalle	147	597	3100	1610		1500

Bei Additionen der Isocyansäureester V, VI, VII an Grundazulen I, nicht dagegen an Guajazulen, gehen die Additionsprodukte in die gelben inneren Salze (Dipole) höherer Schmelzpunkte über, wobei die Konjugation über das einsame Elektronenpaar der NH-Gruppe verläuft und die Arylreste von V und VI die Konjugation vermehren.



Aus Guajazulen II und Isocyansäureestern bilden sich neben den blauen Addukten stets in geringer Menge rote Isomere:

Addukt		Fp	Maximum sichtbar (mμ)	IR (cm^{-1}, KBr)					
I + III:	rot zäh		542	3200		1670	1620	1520	760
I + IV:	rote Nadeln	64	543	3150		1660	1580	1510	780
II + III:	blaue Nadeln	201	564	3150	3001	1700	1600	500	780
II + IV:	blaue Nadeln	76	565	3180	3000	1700	1620	1510	750

[3] K. Alder, in W. Foerst, *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1963, S. 291.

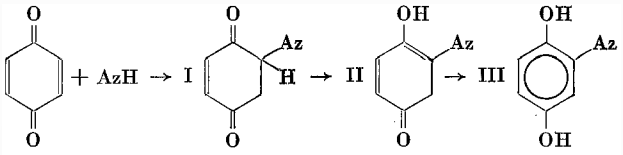
C) Chinone als Enophile

1,2- und 1,4-Chinone addieren substituierend an den elektronenreichsten Molekülstellen 1 und 3 der Azulene. Diese En-Synthesen werden ebenfalls durch höhere Temperaturen (siedende Lösungsmittel geeigneter Kochpunkte), UV-Licht, besonders aber durch Lewis-Säuren (mit besten Ausbeuten durch BF_3 und sein Diätherat) beschleunigt.

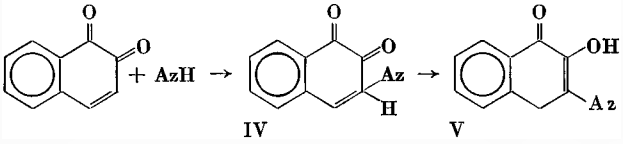
Die Aufklärung der Konstitution dieser Reaktionsprodukte wurde durch drei Faktoren sehr erschwert:

1. Die primären Additionsprodukte, die Diketone I und IV, können sich, je nach den Reaktionsbedingungen, in zwei Stufen zunächst zu Enolketonen II und V und schließlich zu 2wertigen Phenolen III enolisieren.

1,4-Chinon:



1,2-Naphthochinon:

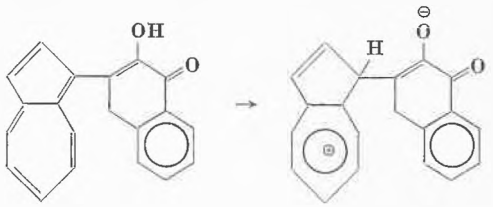


2. Die Ketoenole II und V bilden beim Versuch der chromatographischen Trennung über Al_2O_3 Aluminiumkomplexe, über Kieselgel salz- oder esterartige Verbindungen, so daß diese sonst im Azulengebiet so nützlichen Trennungsmethoden ausscheiden.

3. Die meist bereits spontan entstehenden Enolketone II und V zeigen außergewöhnlich starke Abhängigkeit der Farben ihrer Lösungen von der Polarität der Lösungsmittel. Schon visuell ist von Cyclohexan über Aceton und Eisessig zu Pyridin Farbvertiefung von Rot über Violett nach Tiefblau festzustellen. Absorptionsmaxima:

Addukt	in Cyclohexan (mμ)	in Methanol (mμ)	in Eisessig (mμ)
1,4-Naphthochinon + Azulen	512	524	536
» + Guajazulen	569	585	596
1,2-Naphthochinon + Azulen	505	560	565
» + Guajazulen	585	590	606

Es liegen also Fälle positiver *Solvatochromie*, d.h. Absorptionsbanden chromophorer Elektronensysteme, vor, an deren Mesomerie zwitterionische Grenzstrukturen beteiligt sind, etwa in folgender Form:



Ester der Cyan- und Isocyansäure und Chinone lassen sich zwar auch an 2-Methylindol, Indolizine und Ferrocene substituierend addieren. Doch nehmen die Azulene insofern eine Sonderstellung ein, als sie sich in Lösungsmitteln verschiedener Polarität verschieden stark polarisieren lassen und dabei ihre Farbe chamäleonartig von Rot über Violett nach Blau verändern. Im Grenzfall gehen sie irreversibel in gelbe innere Salze (Dipole) über. Die optischen Verschiebungssätze haben nur eingeschränkte Geltung.

Für die Überlassung der Cyan- und Isocyansäureester danke ich Bayer-Leverkusen, für Guajazulen der Dragoco-Holzminden, für fleißige Mitarbeit Frl. Dr. A. Bhramaramba und Dipl.-Chem. K. El Azem.

W. Treibs
Bergstraße 33, D-69 Heidelberg

*Asymmetric Hydrogenation of Ketones An Example of Rate-Dependent Specificity**

The asymmetric hydrogenation of methyl acetoacetate to methyl-3-hydroxybutyrate over Raney nickel catalyst modified with D-(–)-tartaric acid is shown to be rate-dependent; i.e., the optical activity of the product changes during the course of the reaction and is dependent on the amount of catalyst present. Rate-dependent specificity has also been reported in enzymatic systems[1].

Akabori, Izumi, Tatsumi and others[2,3] have studied the effects of the structure of the modifying agent and of the modification conditions on the selectivity of this

* Vorgetragen am 17. Oktober 1970 aus der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Basel.

[1] R. Denkewalter and R. Hirshmann, *Amer. Scientist* 57 (1969) 389.

reaction. KISHIDA[4] has reported that the hydrogenation of acetone over Raney nickel proceeds according to the Langmuir-Hinshelwood mechanism.

Nickel-alumina alloy (1:1) was treated with 20% aqueous NaOH, washed with water, and modified at 100°C with 2% aqueous D-(–)-tartaric acid adjusted to *p*H 5.1 ± 0.1 in the manner reported by IZUMI[2]. Methyl acetoacetate was then hydrogenated with this catalyst in a stirred autoclave at 60°C under 90 kg/cm² hydrogen pressure. Samples were removed during the reaction. Analysis and separation of the unreacted ketone from the alcohol product was carried out using preparative gas-liquid chromatography. The optical activity of the pure alcohol was measured as the angle of rotation of sodium D light at 20°C, and reported as % optical activity, based on −20.9 degrees[5]. Reactions were carried out at three different catalyst concentrations: 0.10, 0.05 and 0.025 g/ml**. The kinetic curves and optical activity as a function of conversion are shown in Figures 1 to 3.

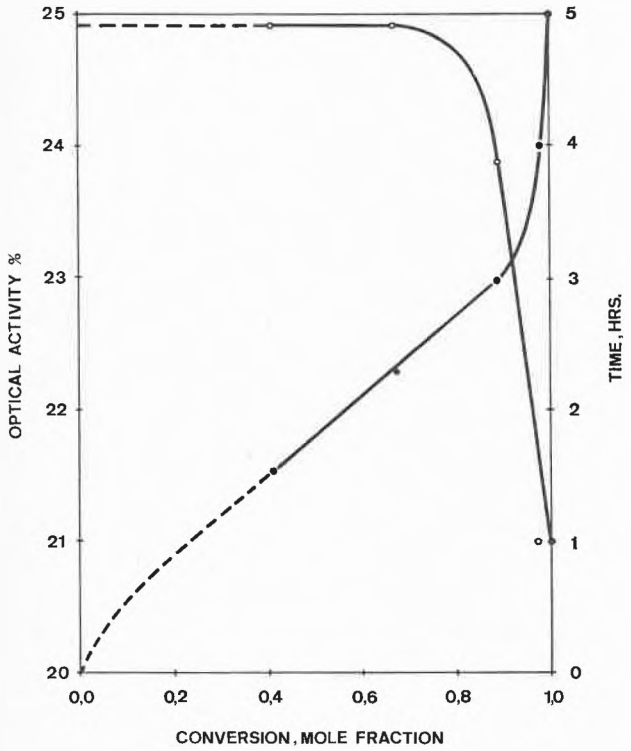


Fig. 1. Asymmetric hydrogenation of methyl acetoacetate on Raney nickel modified with D-(–)-tartaric acid: [Cat.] = 0.10 g/ml; T = 60°C; pH_2 = 90 atm. –o–: Optical Activity vs. Conversion; –●–: Time vs. Conversion

** Weight of untreated Ni—Al alloy per milliliter ketone at the beginning of the reaction.

[2] Y. IZUMI, M. IMAIDA, H. FUKAWA and S. AKABORI, *Bull. Chem. Soc. Japan 36* (1963) 21, 155; S. TATSUMI, M. IMAIDA, Y. FUKUDA, Y. IZUMI and S. AKABORI, *ibid. 37* (1964) 846, *38* (1965) 1206; Y. IZUMI, S. TATSUMI and M. IMAIDA, *ibid. 39* (1966) 2223; S. TATSUMI, *ibid. 41* (1968) 408; Y. IZUMI, S. TATSUMI and M. IMAIDA, *ibid. 42* (1969) 2373.

[3] S. MITSUI, Y. SENDA, T. SHIMODAIRA and H. ICHIKAWA, *ibid. 38* (1965) 1897.

[4] S. KISHIDA, S. KAJIMOTO and I. TERANISHI, *Shokubai 9* (1967) 58.

[5] P. A. LEVENE and H. L. HALLER, *J. Biol. Chem. 65* (1925) 51.

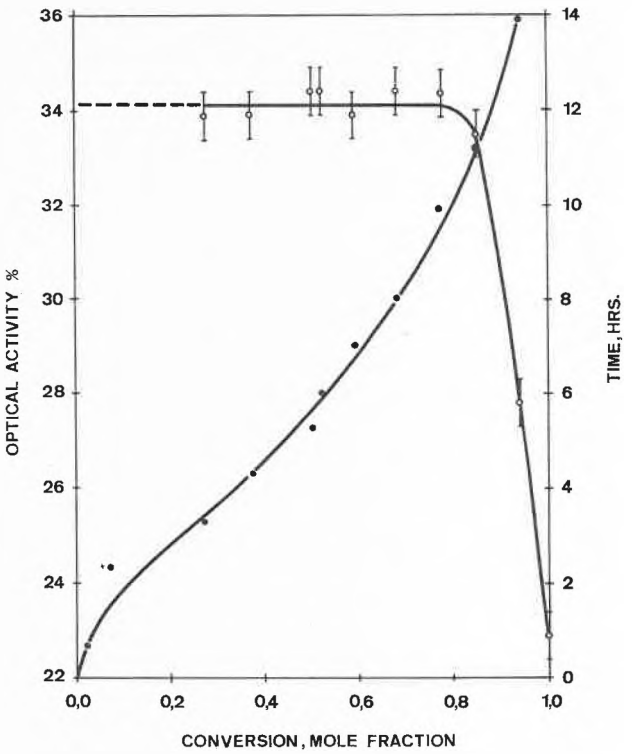


Fig. 2. Asymmetric hydrogenation of methyl acetoacetate on Raney nickel modified with D-(–)-tartaric acid: [Cat.] = 0.05 g/ml; T = 60°C; pH_2 = 90 atm. –o–: Optical Activity vs. Conversion; –●–: Time vs. Conversion

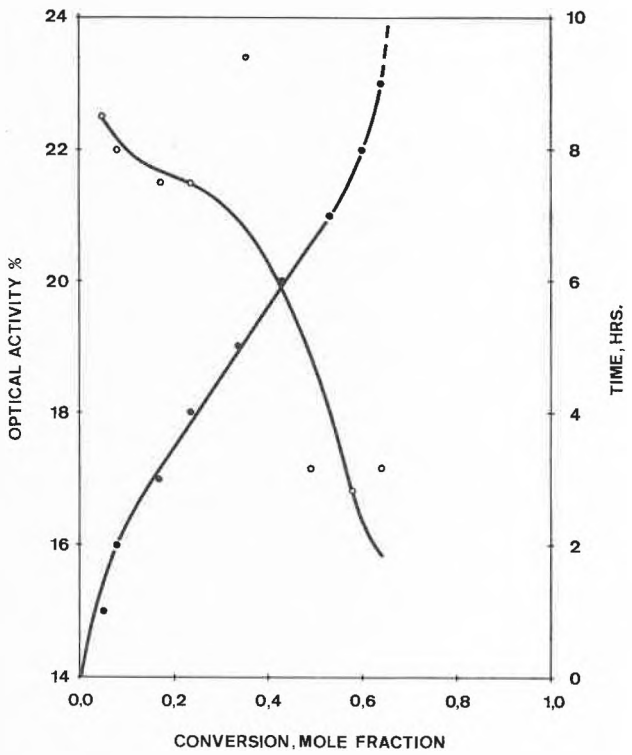


Fig. 3. Asymmetric hydrogenation of methyl acetoacetate on Raney nickel modified with D-(–)-tartaric acid: [Cat.] = 0.025 g/ml; T = 60°C; pH_2 = 90 atm. –o–: Optical Activity vs. Conversion; –●–: Time vs. Conversion

At all three catalyst levels, the optical activity of the alcohol product remains constant up to a certain conversion and then suddenly decreases. Sufficient lowering of catalyst concentration tends to shift the transition point (at which the optical activity drops) to lower conversion; i.e. the asymmetric behavior depends on the amount of catalyst present. However, since freshly prepared catalyst was used for each reaction and the amount of adsorbed modifying agent was not measured, the shift in transition point as well as differences in initial level of optical activity could be caused by different amounts of adsorbed modifying agent.

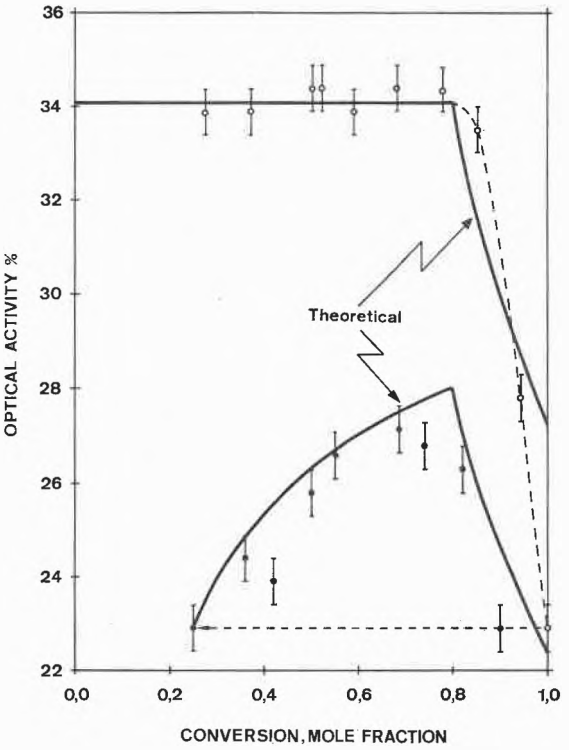


Fig. 4. Asymmetric hydrogenation of methyl acetoacetate on Raney nickel modified with D-(–)-tartaric acid: [Cat.] = 0.05 g/ml; T = 60 °C; pH_2 = 90 atm. –o–: Reaction A 15; –●–: Reaction A 15 R

The decrease of optical activity with conversion was not caused by poisoning of the catalyst. The continuing activity of the catalyst is shown by the optical activity data in Figure 4. The catalyst in the reaction product A 15 was allowed to settle to the bottom of the autoclave and remain, while 75% of the alcohol was replaced with fresh ketone (this process being indicated by the dotted line). The reaction was then restarted. The optical activity of the product formed increased at first and again showed a decrease in the neighborhood of 70 to 80% conversion. This response can be approximated by a step-function model, indicated by the solid lines marked «theoretical» in Figure 4. They were calculated assuming that alcohol having a constant value of optical activity was produced up to 80% conversion, after which only the racemate was formed; i.e. the instantaneous value of optical activity discontinuously drops from a constant level to zero at 80% conversion. The constant value for reaction A 15 R which best fits the data is 30.4%, indicating a slight decrease from the 34.1% level of the previous reaction A 15. Based on this simple model, however, the nature of the asymmetry response is the same for both reactions.

The initial optical activity of the hydrogenation product depends on the rate of reaction normalized by catalyst concentration, as shown by the following:

Initial reaction rate, ml/g-hr	1.67	1.87	3.08	3.64
Initial optical activity, %	34.1	30.4	24.9	21.5

Increasing the reaction rate causes a decrease in asymmetry. A possible explanation is that, as the amount of adsorbed modifying agent is increased (causing a decrease in the overall reaction rate), the stereospecific influence on the surface reaction is greater. This in turn, produces a product of greater asymmetry. Competitive adsorption of reactants and product is suggested as one factor causing the decrease in specificity with conversion. As more product is formed its adsorption onto the catalyst surface could block the stereospecific action of the modifying agent, causing the production of product of lower optical activity. One could possibly explain the observed decrease in optical activity after 80% conversion by assuming that at this conversion level the optically active alcohol can compete with the ketone for the active catalytic sites, undergoing a racemisation. However, we found that under the same reaction conditions used in the hydrogenation experiments no racemisation occured.

It has recently been reported that olefins can be hydrogenated to optically active products in a homogeneous reaction, using optically active phosphine-rhodium (III) complexes as catalysts[6], suggesting similarities in mechanism between homogeneous and heterogeneous modes of asymmetric hydrogenation.

In order to investigate these hypotheses, the interaction of diffusion, adsorption and reaction in heterogeneous systems is being further studied in this laboratory. A more detailed discussion of the mechanism of asymmetric hydrogenation is in preparation[7].

Acknowledgement: The support of this work by the «Eidgenössische Stiftung zur Förderung Schweizerischer Volkswirtschaft durch Wissenschaftliche Forschung» is gratefully acknowledged.

D. O. Hubbell and P. Rys
Technisch-Chemisches Laboratorium
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

[6] Hydrogenation Reactions Take on New Life, *Chem. & Eng. News* *48* (1970) 41.
[7] P. Rys *et al.*, *Helv. Chim. Acta*, to be published.

Versammlungsberichte

Schweizerische Chemische Gesellschaft

Sommerversammlung vom 17. Oktober 1970 in Basel

Wissenschaftlicher Teil

A. Ludi (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), *Die Strukturchemie polynuklearer Übergangsmetallcyanide*

Polynukleare Cyanide der allgemeinen Zusammensetzung $M^A_k[M^B(CN)_l]_m \cdot x H_2O$ (M^B = Übergangsmetall; M^A = Übergangs- oder B-Kation oder Wasserstoff) sind schon seit rund 250 Jahren immer wieder untersucht worden[1]. Bis vor kurzer Zeit konnten diese Verbindungen wegen ihrer extrem kleinen Löslichkeit lediglich als sehr feinteilige polykristalline Pulver dargestellt werden. Wenn von oktaedrischen Cyanokomplexen ausgegangen wird, werden polynukleare Verbindungen erhalten, die sehr häufig eine kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle aufweisen, wie sie erstmals von Keggin und Miles[2] beschrieben wurde. Mit Hilfe von Diffusionsfällungen gelang es, bei den Hexacyanokobaltaten(III) zweiwertiger Metalle grobkristalline Präparate zu gewinnen. Die mit Einkristalldaten durchgeführte Strukturbestimmung von $Mn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot x H_2O$ ($x = 11$ bis 14) zeigt eine unvollständige Besetzung bestimmter kristallographischer Positionen der kubisch-flächenzentrierten, 1⅓ Formeleinheiten enthaltenden Zelle. Die hohe Symmetrie ($O_h^5 - Fm3m$) weist auf eine statistische Verteilung der entsprechenden leeren Positionen hin[3].

Neuartige Strukturtypen wurden bei den Hexacyanoferraten(II), -ruthenaten(II) und -osmaten(II) zweiwertiger Metalle (Mn, Co, Zn, Cd) gefunden. Die monokline Einheitszelle von $Mn_2[Ru(CN_6] \cdot 8 H_2O$ enthält oktaedrisch koordiniertes Ruthenium, das über Cyanidbrücken mit Mangan verknüpft ist, Ru—C—N—Mn. Die Koordinationssphäre von Mangan enthält drei Cyanidstickstoffatome und drei Wassermoleküle, $[MnN_3(H_2O)_3]$. Das deformierte Oktaeder liegt in der facialen Form vor. Zwei dieser Koordinationseinheiten des Mangans sind über eine gemeinsame Kante zu einem binuklearen Baustein verknüpft, wobei zwei Wassermoleküle als Brückenliganden wirken[4]. Die durchschnittlichen Abstände betragen: Ru—C: 2,03 Å, C—N: 1,16 Å, Mn—Mn: 3,70 Å, Mn—N: 2,15 Å, Mn—O: 2,31 Å, O—H···O 2,73 bis 2,9 Å.

Nach ihren spektroskopischen Eigenschaften im sichtbaren und ultravioletten Gebiet lassen sich die polynuklearen Cyanide in zwei Gruppen einreihen. In der ersten Gruppe setzt sich das Elektronenspektrum additiv aus den Spektren von zwei isolierten Chromophoren zusammen $[M^BC_6]$ und $[M^AN_x(H_2O)_{6-x}]$. In der zweiten Gruppe, zu der auch die Stammverbindung Berlinerblau gehört, wird das Absorptionsspektrum durch eine intensive Ladungsübertragungsbande im sichtbaren Bereich dominiert. Verantwortlich für diese Absorption ist eine Elektronenübergang $M^A \leftrightarrow M^B$, der über das Elektronensystem des Cyanidions führt.

[1] B.M. Chadwick und A.G. Sharpe, *Advances Inorg. Chem. Radiochem. 8* (1966) 83.
[2] J.F. Keggin und F.D. Miles, *Nature 137* (1936) 577.
[3] A. Ludi, H.U. Güdel und M. Rüegg, *Inorg. Chem. 9* (1970) 2224.
[4] M. Rüegg und A. Ludi, *ibid.*, im Druck.

Autoreferat

J.R. Günter und H.R. Oswald (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Elektroneninduzierte topotaktische Zersetzungsreaktionen anorganischer Verbindungen* (als Kurze Mitteilung auf S. 421 veröffentlicht).

E. Dubler und H.R. Oswald (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Kristallstruktur und thermisches Verhalten neuartiger Kobalt(II)-hydroxidsulfate*

Die Strukturen sehr vieler Hydroxide und Hydroxidsalze lassen sich nach Feitknecht[1] auf gemeinsame Bauprinzipien zurückführen. Als wesentliches Strukturelement bleibt dabei stets der schichtartige Aufbau erhalten.

Mit Hilfe von hydrothermaler Synthese gelang nun die Präparation einer strukturell völlig neuartigen Gruppe von Übergangsmetall-, insbesondere Kobalt(II)-hydroxidsulfaten mit interessantem thermischem Verhalten[2]. Tabelle 1 zeigt die Formeln der hergestellten Verbindungen, die aus Röntgenpulverdiagrammen ermittelten Elementarzellen sowie die durch Einkristallaufnahmen bestätigten Raumgruppen[3]. Die Zahlen in Klammern bezeichnen die Standardabweichung der jeweils letzten Ziffer.

Mit Hilfe der Schweratom-Methode konnte aus Patterson-Synthesen die Kristallstruktur von $Co_3(OH)_2(SO_4)_2 \cdot 2 H_2O$ bestimmt werden. Die Intensitätsdaten stammten aus integrierten Weißenberg-Multiple-Filmen (FeKα-Strahlung). 28 Orts- und 58 anisotrope Temperaturparameter wurden mit Vollmatrix-Kleinstquadrate-Rechnungen[4] bis zu einem R-Wert von 8,9% verfeinert.

Die Struktur läßt sich als ein Gerüst von dreidimensional miteinander verknüpften Kobalt-Sauerstoff-Oktaedern und Sulfat-Tetraedern beschreiben. Leicht gewellte Oktaederketten verlaufen parallel zur c-Achse. Sie werden in der (bc)-Ebene abwechslungsweise durch weitere Co—O-Oktaeder und SO_4-Tetraeder miteinander verknüpft. Die Verbindung der Oktaederketten [001] in Richtung der a-Achse erfolgt über Oktaeder und Tetraeder, deren Zentralatome in den Ebenen parallel zu (ab) mit $z = ¼$ und $z = ¾$ liegen. Der mittlere S—O-Abstand in den annähernd regulären SO_4-Tetraedern beträgt 1,48 Å bzw. 1,49 Å. Die Koordinationsoktaeder um Co sind stark deformiert mit mittleren Co—O-Abständen von 2,12 Å bzw. 2,08 Å.

In Übereinstimmung mit der Interpretation von IR-Daten ergibt die Kristallstrukturbestimmung, daß sich die H_2O-Moleküle in der ersten Koordinationssphäre von je einem Co-Atom befinden und über zwei relativ schwache Wasserstoffbrücken an Sulfatsauerstoffe gebunden sind. Die Hydroxidionen sind gleichzeitig am Koordinationsoktaeder dreier Co-Atome beteiligt.

Die thermische Zersetzung der Verbindung erfolgt in drei klar voneinander getrennten Reaktionen. Die erste Stufe wird durch die Gleichung

$$Co_3(OH)_2(SO_4)_2 \cdot 2 H_2O \xrightarrow{300 \text{ bis } 360\,^\circ C} Co_3(OH)_2(SO_4)_2 + 2 H_2O$$

beschrieben. Diese Entwässerung stellt eine topotaktische Reaktion dar, bei der die Oktaederkette längs c als eindimensionales Strukturelement während der Reaktion weitgehend erhalten zu bleiben scheint.

[1] W. Feitknecht, *Fortschr. Chem. Forsch. 2* (1953) 670.
[2] E. Dubler, *Neuartige Kobalt(II)-hydroxidsulfate, Kristallstruktur und thermisches Verhalten*, Diss. Universität Zürich, 1970.
[3] E. Dubler und H.R. Oswald, *J. Appl. Crystallogr. 3* (1970) 175.
[4] W.R. Busing, K.O. Martin und H.A. Levy, *A Fortran Crystallographic Least-Squares Program* XFLS-*360*, 1967.

Tabelle 1

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å^3)	Raumgruppe
$Co_3(OH)_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	7,207 (2)	9,774 (2)	12,861 (3)	905,9 (3)	D_{2h}^{11}
$Na_2Co_3(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$	19,897 (5)	7,315 (2)	9,869 (3)	1436,4 (5)	D_{2h}^{16} oder C_{2v}^{9}
$K_2Co_3(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$	17,945 (4)	7,557 (2)	9,760 (3)	1323,6 (4)	D_{2h}^{17} oder C_{2v}^{12}, C_{2v}^{16}
$(NH_4)_2Co_3(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$	18,242 (5)	7,592 (2)	9,805 (3)	1357,9 (4)	D_{2h}^{17} oder C_{2v}^{12}, C_{2v}^{16}
$Rb_2Co_3(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$	18,267 (5)	7,630 (2)	9,826 (3)	1369,4 (4)	D_{2h}^{17} oder C_{2v}^{12}, C_{2v}^{16}
$Tl_2Co_3(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$	18,316 (5)	7,598 (2)	9,832 (3)	1368,4 (5)	D_{2h}^{17} oder C_{2v}^{12}, C_{2v}^{16}
$Cs_2Co_3(OH)_2(SO_4)_3 \cdot 2H_2O$	18,817 (5)	7,836 (3)	9,871 (3)	1455,5 (5)	D_{2h}^{16} oder C_{2v}^{9}

Die beobachteten Orientierungsbeziehungen lauten:

$$[001]_{Co_3(OH)_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O} \;//\; [210]_{Co_3(OH)_2(SO_4)_2}$$

$$[100]_{Co_3(OH)_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O} \;//\; [001]_{Co_3(OH_2)(SO_4)_2}$$

Die beiden weiteren Zersetzungsstufen führen zu einem Co(II)-oxidsulfat bzw. zu Co-Oxiden.

Eine quantitative Auswertung der thermogravimetrisch verfolgten Entwässerung[5] sowie eine sehr stark ausgeprägte Abhängigkeit der Temperatur des Reaktionsbeginns von der Teilchengröße lassen sich so deuten, daß die Reaktion zu Beginn vorwiegend diffusionskontrolliert verläuft.

Dies läßt sich auch von der Struktur der Verbindung her verstehen: Im Gegensatz zu den schichtartig aufgebauten Hydroxidsalzen kann hier keine erleichterte Diffusion der entweichenden H_2O-Moleküle längs ausgezeichneter schichtartiger Strukturelemente erfolgen.

Eine ausführliche Mitteilung wird in den *Helvetica Chimica Acta* erscheinen.

[5] J. Šestak, *Talanta 13* (1966) 567.

Autoreferat

K. Tunaboylu und G. Schwarzenbach (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich), *Die Löslichkeit von Indiumsulfid* (als Kurze Mitteilung auf Seite 424 veröffentlicht).

F. Wenk und G. Anderegg (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich), *Thermodynamische Untersuchungen von Metallkomplexen mit Pyridinliganden* (als Kurze Mitteilung auf Seite 427 veröffentlicht).

W. Ludwig und M. Textor (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Stereometrie und Isomerie bei Kupfer- und Palladium-Rhodanid-Komplexen*

I. Verbindungen des Typs $CuL_2(NCS)_2$, wobei L = Pyridin, α-Picolin, 2,6-Lutidin und die entsprechenden Piperidinderivate, wurden dargestellt und mit Hilfe der Elektronenspektroskopie untersucht. Die Ligandenfeldbanden im Lösungs- wie im Reflexionsspektrum zeigen dabei eine deutliche Abhängigkeit von der Zahl der α-Methylsubstituenten am organischen Liganden. In der Reihe Cu(α-picolin)$_2$(NCS)$_2$, Cu(2,6-lutidin)$_2$(NCS)$_2$, Cu(2,6-dimethylpiperidin)$_2$(NCS)$_2$ beobachtet man eine kontinuierliche Verschiebung nach höherer Energie. Im letztgenannten Komplex tritt zusätzlich auf der Seite höherer Wellenzahlen eine zweite Ligandfeldbande auf. Die Spektren lassen sich dann interpretieren, wenn man eine Änderung der Stereometrie von verzerrt tetraedrischen nach planaren Teilchen annimmt. Die Orbitale $x^2 - y^2$ und xy sollten dabei in der Energie ansteigen, während xz, yz und z^2 fallen. Die totale Aufspaltung vergrößert sich demnach. Bei den verzerrt tetraedrischen Komplexen sind die drei möglichen Ligandfeldübergänge nur als eine Bande zu sehen. Die entsprechenden Donororbitale liegen offenbar energetisch nahe beisammen. Im exakt planaren Fall sollte das tiefste d-Orbital (d_z2) besonders stabilisiert sein; die Ligandfeldbande bei höchster Energie im Cu(2,6-dimethylpiperidin)$_2$(NCS)$_2$ läßt sich als Anregung eines Elektrons aus diesem Orbital interpretieren. Die beobachtete Änderung der Stereometrie muß mit der sterischen Wechselwirkung zwischen den α-Methylsubstituenten und den Rhodanidliganden zusammenhängen. Aber offenbar erst im Dimethylpiperidinkomplex ist diese ausreichend für eine planare Konfiguration. Neben den Ligandenfeldbanden zeigen alle Komplexe einen relativ schwachen Elektronentransfer bei etwa 410 nm, der als Übergang von einem π-Orbital des Rhodanids zu interpretieren ist. Ein weiterer Elektronentransfer, insbesondere der zu erwartende intensive σ-Übergang, fällt nicht in den zugänglichen Bereich.

II. Burmeister und Basolo[1] schließen aus IR-Spektren auf das Vorliegen von N-gebundenem Rhodanid in einigen entsprechenden Komplexen des Typs $PdL_2(SCN)_2$. Eingehende elektronenspektroskopische Untersuchungen zeigen jedoch, daß, mit einer Ausnahme, alle diese Komplexe, dargestellt aus $Pd(SCN)_4^{2-}$ durch Umsatz mit der entsprechenden Base, in der thermodynamisch stabilen *trans*-Form mit S-gebundenem Rhodanid vorliegen. Dies muß aus der Lage der ersten Ligandfeldbande bei 450 nm geschlossen werden. Für isomere N-gebundene Komplexe erwartet man keine Ligandfeldbande oberhalb 400 nm. Dasselbe gilt auch für *cis*-Komplexe wie Pd-en(SCN)$_2$. Die beiden geometrischen Isomeren lassen sich spektroskopisch jedoch leicht unterscheiden: Die intensive Elektronentransferbande bei 300 nm im *trans*-Komplex ist in den *cis*-Komplexen nach 260 nm verschoben, eine Beobachtung, die wir auch bei entsprechenden Platinkomplexen immer gemacht haben. Daneben erscheint in *cis*-Verbindungen ein weiterer schwächerer Elektronentransfer, der offenbar in *trans*-Komplexen am Fuße der intensiven Bande verdeckt ist.

Eine Ausnahme zu diesem Verhalten bildet der Komplex Pd(αα′-dipyridyl)$_2$(NCS)$_2$. Weder im Lösungs- noch im Reflexionsspektrum ist eine Ligandfeldbande oberhalb 400 nm zu erkennen. Dies kann nur mit dem Vorliegenden von N-gebundenem Rhodanid erklärt werden. Bei 350 nm ist ein Elektronentransfer zu erkennen, der offenbar mit der entsprechenden Bande in den Kupferkomplexen zu vergleichen ist. Durch Umsetzen von Pd(2,6-lutidin)$_2$(NO$_3$)$_2$ in Wasser mit KSCN läßt sich ein thermodynamisch instabiles Isomeres isolieren. Das Spektrum zeigt keine Ligandfeldbande oberhalb 400 nm. Der einzige zu beobachtende Elektronentransfer liegt bei 350 nm. Dies kann mit dem Vorliegen von N-gebundenem Rhodanid erklärt werden.

Da in der *cis*-Konfiguration sowohl N- als auch S-gebundenes Rhodanid den ersten Elektronentransfer bei etwa 350 nm zeigen, sind somit auch, entgegen den Literaturwerten, die optischen Elektronegativitäten ungefähr gleich.

[1] J. L. Burmeister und F. Basolo, *Inorg. Chem. 3* (1964) 1587.

Autoreferat

W. Marty und G. Schwarzenbach (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich), *Synthese von Heterozyklen in der Ligandsphäre von Metallionen* (als Kurze Mitteilung auf Seite 431 veröffentlicht).

H. Bühler und G. Anderegg (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich), *Metallkomplexe mit α,ω-Bis(2-pyridyl)-alkanen* (als Kurze Mitteilung auf Seite 433 veröffentlicht).

M. Widmer und G. Schwarzenbach (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich), *Silber- und Quecksilberkomplexe von Thioäthern*

Komplexe der in Wasser meist schwerlöslichen einfachen Thioäther sind bisher vor allem präparativ untersucht worden[1]. Für die Methoden der messenden Komplexchemie hat man fast ausschließlich Thioäther-Carbonsäuren eingesetzt[2,3]; aber die Stabilität der mit diesen entstehenden Metalladdukte läßt kaum einen Schluß zu über die Koordinationstendenz des Thioäther-Schwefels, da die Carboxylatgruppe an der Komplexbildung wesentlich beteiligt ist. Wir haben deshalb die Thioäther durch Einführung alkoholischer Hydroxylgruppen in die Molekel wasserlöslich gemacht, welche als Ligandgruppen im Wettbewerb mit den Lösungsmittelmolekeln kaum zu konkurrieren vermögen. Folgende Liganden wurden untersucht, wobei R stets $-CH_2-CH_2-OH$ bedeutet: Monothioäther R–S–R (S), Dithioäther R–S–$(CH_2)_n$–S–R ($n = 2,3,4,5$, S2S, S3S usw.,), Trithioäther R–S–$(CH_2)_2$–S–$(CH_2)_2$–S–R (S2S2S), Tetrathioäther R–S–$(CH_2)_2$–S–$(CH_2)_n$–S–$(CH_2)_2$–S–R ($n = 2, 3$), (S2S2S2S und S2S3S2S). Die Tabelle 1 unterrichtet über die Ergebnisse der potentiometrischen (Ag-Elektrode) und kalorimetrischen Messungen bei den Silber(I)-Komplexen.

Die Komplexbildung ist stets stark exotherm, während die Reaktionsentropien negativ und numerisch überraschend groß sind. Es werden nur zwei Liganden des Monothioäthers an Ag^+ angelagert zu einem offensichtlich linearen Komplex mit KZ 2. Bemerkenswerterweise werden aber auch zwei der bidentaten Dithioäther gebunden unter Erhöhung der KZ des Silbers auf 4. Der Chelateffekt[4] ist aber negativ, und $-\Delta H_1$ für die Bildung von $Ag[RS(CH_2)_nSR]^+$ ist kleiner als die Summe $-(\Delta H_1 + \Delta H_2)$ für die Bildung von $Ag(SR_2)_2^+$. Die S-Atome der bidentaten Liganden können natürlich nicht linear koordinieren, und das ist sicher der Grund für die kleinere Bindungsenergie; sie ermöglicht aber dafür die Anlagerung eines dritten und vierten Schwefelatoms. Es ist bemerkenswert, daß die Koordination der zweiten Molekel S2S sogar etwas exothermer ist als diejenige der ersten. Die Vergrößerung des Chelatringes (S3S, S4S und S5S im Vergleich zu S2S) hat wenig Einfluß auf ΔH_1, verringert aber ΔH_2 recht stark. Besonders ungünstig ist die Bildung des Chelat-7-Ringes, vielleicht wegen besonders großer Ringspannung. Die Chelatringe mit 6, 7 und 8 Gliedern lassen sich durch Anlagerung eines zweiten Ag^+ an L wieder öffnen (letzte Kolonne).

Die erste Molekel des Trithioäthers wird offensichtlich tridentat koordiniert, aber die zweite wird nur noch schwach gebunden, so daß das Metall im 1:2-Komplex $Ag(S2S2S)_2^+$ wieder die KZ 4 haben dürfte. Die beiden Tetrathioäther bilden sehr stabile 1:1-Komplexe und müssen quatridentat wirken; trotzdem wird eine zweite Molekel noch schwach gebunden, und es ist nicht ausgeschlossen, daß sich dabei die KZ auf 6 erhöht. Kalorimetrische Messungen konnten wegen der geringen Löslichkeit der Tetrathioäther nicht ausgeführt werden.

Quecksilber bildet sowohl Hg(I)- als auch Hg(II)-Komplexe, und es gelang, die Stabilität von beiden Sorten zu bestimmen. Sowohl Hg_2^{2+} als auch Hg^{2+} betätigen mit dem Monothioäther zwei Koordinationsstellen (eine dritte Ligandmolekel wird nur ganz schwach gebunden). Mit den Dithioäthern erhöht sich die KZ von Hg_2^{2+} und Hg^{2+} wieder auf 4. Die Komplexe Hg_2L^{2+} und $Hg_2L_2^{2+}$ sind nur wenig stabiler als die entsprechenden Silberkomplexe, aber HgL^{2+} und HgL_2^{2+} haben Stabilitätskonstanten, die um einen Faktor von 10^3 bis 10^4 größer sind. Die Bestimmung der Reaktionsenthalpien der Bildung dieser Hg-Komplexe ist gegenwärtig im Gang[5].

Tabelle 1: Silber(I)-Komplexe mit Thioäthern [$\mu = 1{,}0\,(KNO_3)$, $pH = 3$, $T = 20\,°C$]

Ligand	$Ag + L \rightleftarrows AgL$			$AgL + L \rightleftarrows AgL_2$			$AgL + Ag \rightleftarrows Ag_2L$		
	ΔG_1	ΔH_1	ΔS_1	ΔG_2	ΔH_2	ΔS_2	ΔG	ΔH	ΔS
S	— 4,9	— 8,0	— 10,1	— 3,3	— 6,8	— 12,6	–	–	–
S2S	— 7,6	— 12,1	— 15,3	— 6,2	— 13,3	— 24,0	–	–	–
S3S	— 7,2	— 12,7	— 18,9	— 3,6	— 10.4	— 23,2	— 3,2	+ 0,4	+ 12,3
S4S	— 6,8	— 12,2	— 18,5	— 4,0	— 6,9	— 9,7	— 3,3	— 2,0	+ 4,4
S5S	— 7,8	— 13,6	— 19,7	— 3,2	— 9,3	— 20,8	— 3,2	— 3,7	— 1,5
S2S2S	— 10,2	— 18,7	— 28,8	— 5,4	— 6,7	— 4,5	— 3,0	— 1,8	+ 4,1
S2S2S2S	— 13,4	–	–	— 4,8	–	–	— 4,7	–	–
S2S3S2S	— 13,5	–	–	— 4,8	–	–	— 4,2	–	–

ΔG, ΔH in kcal/Mol
ΔS in Entropieeinheiten (e. u.)

[5] M. Widmer, Dissertation ETH, erscheint 1971.

Autoreferat

M. Marcantonatos et B. Liebich (Laboratoires de Chimie Minérale et Analytique de l'Université de Genève), *Sur le système luminescent «BO_3H_3-Hydroxy-2-méthoxy-4-chloro-4'-benzophénone» en milieu sulfurique concentré*

De très nombreuses réactions de complexation de BO_3H_3 avec divers composés organiques en milieu H_2SO_4 conc. ont été déjà proposées pour le dosage des traces de bore, mais il n'y a eu, jusqu'à présent, qu'un nombre restreint de travaux relatifs à la détermination de l'état de systèmes «BO_3H_3-réactif-H_2SO_4 conc.». Ainsi, nous ne possédons que relativement peu de renseignements sur le nombre, la composition et la stabilité des complexes constituant les systèmes en question et nous n'avons que de rares indications sur le mécanisme de la formation de ces complexes.

Les seuls systèmes étudiés jusqu'à maintenant sont ceux avec le 1,1 Dianthrimide[1], la Quinalizarine[2], la Diaminochrysazine

[1] S. E. Livingstone, *Quart. Rev. 19* (1965) 386.
[2] E. Larsson, *The Svedberg*, Uppsala 1944, S. 311.
[3] L. D. Pettit und C. Sherrington, *J. Chem. Soc. 1968 A*, 3078.
[4] G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta 35* (1952) 2344.

[1] F. J. Langmyhr et O. B. Skaar, *Acta Chem. Scand. 13* (1959) 2107; L. Danielson, *Talanta 3* (1959/60) 138.
[2] F. J. Langmyhr et A. Holme, *Anal. Chim. Acta 35* (1966) 20.

et l'acide carminique[3] et les auteurs cités trouvent, dans tous les cas, la formation d'un seul complexe de composition 1/1. Il est à remarquer toutefois que le complexe «B-Dianthrimide» a pu être isolé et que les déterminations de P.M., les analyses élémentaires et les études spectrales amènent à lui attribuer une composition 2/2[4]. D'autre part, il a été montré que le système phosphorescent «BO_3H_3-Benzoylacétone-H_2SO_4 conc.» est constitué de deux complexes 1/1 et 2/1 (réactif/BO_3H_3) se formant successivement dans H_2SO_4 conc.[5].

Il nous a paru intéressant, dans le but d'apporter une contribution à la connaissance de l'état de systèmes constitués de BO_3H_3 et d'un composé organique susceptible de le complexer en milieu H_2SO_4 conc., d'entreprendre des études sur la réaction que BO_3H_3 donne dans H_2SO_4 conc. avec l'hydroxy-2-méthoxy-4-chloro-4′-benzophénone (HMCB)[6]. Des dosages très sensibles et sélectifs du bore ont été mis au point[7].

Le système «BO_3H_3—HMCB—H_2SO_4 conc.» est fluorescent à la température ambiante et phosphorescent à 77 K. Cependant, à cette dernière température l'H_2SO_4 fournit des glaces imparfaites comportant plusieurs cassures de sorte qu'une étude phosphorimétrique du système en question s'avérait impossible; nous étions ainsi restreints aux seules déterminations fluorimétriques.

Résolution du système

1) L'exploitation des données de «variations continues (VC)» montre que pour $C_T = A_t + R_t = 8 \cdot 10^{-7}$ M (A_t et R_t: concentrations totales resp. de BO_3H_3 et de l'HMCB), l'emplacement du maximum de la courbe VC est à x_R (fraction molaire de l'HMCB) $\sim 0{,}62$, ce qui indique la formation prédominante d'un complexe 2/1. Lorsque $C_T = 4 \cdot 10^{-6}$ M, l'abscisse du maximum passe, toutefois, à 0,5 et la courbe VC comporte des inflexions et des branches paraboliques symétriques de part et d'autre de ce maximum, pour des valeurs de x_R proches de zéro et de l'unité.

Il peut être montré[8] que ces types de courbes VC sont dues à la formation des complexes de faible stabilité et de composition (i,j) $j = i > 1$. De plus, des expressions peuvent être dérivées[9] permettant dans ces cas de déterminer séparément i et j. Celles-ci, $\lim_{x_R \to 0} \frac{d \ln F}{d \ln x_R} = j = 1{,}85$ et $\lim_{x_R \to 1} \frac{d \ln F}{d \ln (1 - x_R)} = i = 1{,}92$ (F = intensité de fluorescence) montrent que si, pour $C_T = 4 \cdot 10^{-6}$ M, un complexe 2/2 se forme en prédominance, la présence d'autres, certainement de celui de composition 2/1 et vraisemblablement d'un autre 1/1 n'est pas à exclure.

2) En choisissant différents intervalles de variation de A_t avec $R_t = cte$ et de R_t avec $A_t = cte$, en procédant à l'analyse des fonctions ln F (ln A_t) et ln F(ln R_t) et des relations

$$\Phi_A = FA_t^{-1}l^{-1} \simeq \left(\sum_1^I \sum_1^J \zeta_{ij}\,\beta_{ij}\,A_e^i R_t^j\right)\left(\sum_1^I \sum_0^J i\,\beta_{ij}\,A_e^i R_t^j\right)^{-1};$$

$$\Phi_R = FR_t^{-1}l^{-1} \simeq \left(\sum_1^J \sum_1^I \zeta_{ij}\,\beta_{ij}\,R_e^j A_t^i\right)\left(\sum_1^J \sum_0^I j\,\beta_{ij}\,R_e^j A_t^i\right)^{-1},$$

avec i et $j \leqslant 2$ et $[A_2R] = 0$

(l = épaisseur de la solution et ζ_{ij} = coefficient apparent d'efficacité de A_iB_j) et en se servant également de la méthode développée de la «ligne droite»[10], il nous a été possible de mettre en évidence la formation de trois complexes A_1R_1, A_2R_2, A_1R_2 et de déterminer leurs constantes apparentes de stabilité β_{ij}:

a) $A^- + RH^+ \overset{k_{11}}{\rightleftharpoons} A_1R_1 + 2H_2SO_4$
$[A^- = B(HSO_4)_4^-$ et RH^+ = forme protonée de l'HMCB]
avec $\beta_{11} = k_{11}/[H_2SO_4]^2 = [A_1R_1]/[A^-]\,[RH^+] = 5 \cdot 10^4$;

b) $2A^- + 2RH^+ \overset{k_{22}}{\rightleftharpoons} A_2R_2 + 5H_2SO_4 + H_2S_2O_7$ avec
$\beta_{22} = k_{22}/[H_2SO_4]^5\,[H_2S_2O_7] = [A_2R_2]/[A^-]^2\,[RH^+]^2$
$= 4 \cdot 10^{16}$;

c) $A^- + 2RH^+ \overset{k_{12}}{\rightleftharpoons} A_1R_2 + 2H_2SO_4 + H_3SO_4^+$ avec
$\beta_{12} = k_{12}/[H_2SO_4]^2\,[H_3SO_4^+] = [A_1R_2]/[A^-]\,[RH^+]^2$
$= 1 \cdot 10^{10}$.

Proposition de mécanismes

L'ensemble de nos résultats conduit à proposer:

$$BO_3H_3 + 6H_2SO_4 \rightarrow B(HSO_4)_4^- + 3H_3O^+ + 2HSO_4^-,\ ^{11}$$

$$Ar \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3)OH + H_2SO_4 \rightarrow Ar(COH^+) \cdot C_6H_3(OCH_3)OH + HSO_4^-$$

$$Ar(COH^+) \cdot C_6H_3(OCH_3)OH + B(HSO_4)_4^- \overset{k_{11}}{\rightleftharpoons} CH_3O \cdot C_6H_3 \cdot O[B(OSO_3H)_2]OC \cdot Ar + 2H_2SO_4$$

$$2CH_3O \cdot C_6H_3 \cdot O[B(OSO_3H)_2]OC \cdot Ar \overset{k_{22}}{\rightleftharpoons} [Ar \cdot CO \cdot C_6H_3(OCH_3) \cdot O]_2OB_2O_2SO_2 + H_2SO_4 + H_2S_2O_7\left(H_2S_2O_7 \xrightarrow{H_2O} 2H_2SO_4\right)^*$$

$$CH_3O \cdot C_6H_3 \cdot O[B(OSO_3H)_2]OC \cdot Ar + Ar(COH^+) \cdot C_6H_3(OCH_3)OH \overset{k_{12}}{\rightleftharpoons} [CH_3O \cdot C_6H_3 \cdot OB_{1/2}OC \cdot Ar]\,HSO_{4\,(1/2)}^- + H_3SO_4^+\left(H_3SO_4^+ \xrightarrow{H_2O} HSO_4^- + H_3O^+\right)^*$$

* De l'H_2SO_4 95–97% ($d = 1{,}84$) a été utilisé.

[10] K.S. Klausen et F.J. Langmyhr, *Anal. Chim. Acta 28* (1963) 501.

[11] R.H. Flowers et col., *J. Chem. Soc. 1956*, 607.

Autoréféré

M. Guillemin, F. Sollberger, J.-G. Fernandez-Garcia, J.-F. Reber und Ch.-G. Boissonnas (Université de Neuchâtel), *Etude de l'image latente par autoradiographie* (als Kurze Mitteilung auf Seite 436 veröffentlicht).

R. Knutti und R.E. Bühler (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich), *On-Line-Computer-Betriebssystem für ein niederauflösendes Massenspektrometer* (als Kurze Mitteilung auf Seite 437 veröffentlicht).

W. Hug, J. Kuhn und G. Wagnière (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Über die optische Aktivität der höheren Helicene* (kein Manuskript eingegangen).

F. Graf (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich), *Radikale mit entartetem Grundzustand*

Das Phänomen der Orbitalentartung tritt dann auf, wenn die elektronische Konfiguration eines Teilchens ein unvollständig besetztes, mehrfach entartetes Orbital aufweist. Ist die Anzahl Elektronen dazu noch ungerade, und betrachtet man den Grundzustand, so hat man ein Radikal mit orbitalentartetem Grundzustand vor sich. Orbitalentartung hat immer Symmetrie als Ursache, so sind orbitalentartete Radikale immer hochsymmetrische Teilchen (wie z.B. $C_6H_6^-$, C_5H_5 usw.).

[3] R.S. Brown, *Can. J. Chem. 42* (1964) 2635, et *Anal. Chim. Acta 50* (1970) 157.

[4] F.J. Langmyhr et R.T. Arnesen, *Anal. Chim. Acta 29* (1963) 419.

[5] M. Marcantonatos, G. Gamba et D. Monnier, *Helv. Chim. Acta 52* (1969) 2183.

[6] M. et A. Marcantonatos et D. Monnier, *Helv. Chim. Acta 48* (1965) 194.

[7] *Anal. Chim. Acta*, sous presse.

[8] K.S. Klausen et F.J. Langmyhr, *Anal. Chim. Acta 28* (1963) 335 et *40* (1968) 167.

[9] M. Marcantonatos, R. Buffle et D. Monnier, *Helv. Chim. Acta 53* (1970) 638.

Wegen der einfachen Ladungsverteilung eignen sich diese Radikale einzigartig für die Bestimmung der magnetischen Parameter von ESR-Spektren, insbesondere für die Interpretation der Hyperfeinstruktur. Für Protonen an einem aromatischen Ring gilt die theoretisch nicht strenge, aber praktisch sehr erfolgreiche Relation von McCONNELL, $a^H_{iso} = Q^H_{CH} \cdot \varrho^C_\pi$, welche die isotrope Hyperfeinkopplungskonstante a_{iso} mit der Spindichte am benachbarten C-Atom ϱ^C_π korreliert. Q^H_{CH}, der Polarisationsfaktor, läßt sich unmittelbar an C_nH_n-Systemen bestimmen. Es beträgt, z.B. im Falle vom Benzolanion, den Wert −22,5 Gauß, was sich aus $a^H_{iso} = -3{,}75$ Gauß und $\varrho^C_\pi = 1/6$ sofort ergibt.

Obwohl in den letzten Jahren bei organischen Radikalen Hyperfeinstruktur der ESR-Spektren, verursacht durch Chlorkerne, beobachtet wurde, fehlten bisher zu den C_nH_n ähnliche hochsymmetrische Radikale, die eine leichtere Bestimmung der Polarisationsparameter erlaubt hätten. Für Halogene gilt eine der McConnellschen analoge Beziehung, die auf KARPLUS zurückgeht, die zusätzlich einen weiteren Term enthält, wel[che] Delokalisation des π-Systems über das Halogen-Atom [Wir]kung trägt. Es hat die Form: $a^X_{iso} = Q^X_{CX} \cdot \varrho^C_\pi + Q^X_X \cdot$ [wo]bei X = Halogen. Q^X_X mißt die Polarisation der *s*-Orb[ita]les Halogens, verursacht durch die π-Elektronendichte in [p]-Orbitalen des Halogens.

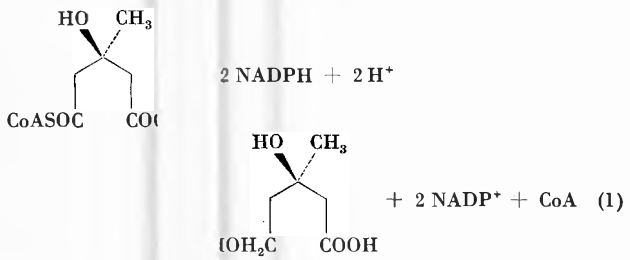
Das Hexachl[orcy]clopentadien C_5Cl_6 schien uns eine geeignete Molekel [zu]e Herstellung des Radikals C_5Cl_5[1] durch die homolytisch[e Spa]ltung einer methylenischen C—Cl-Bindung. Zu diese[m Zw]eck wurden verdünnten Lösungen von C_5Cl_6 in organis[chen] Gläsern photolysiert. Das Spektrum des Photolysenprod[ukte]s weist in der 400-nm-Region ein scharfes Dublett, das wi[e] Radikal C_5Cl_5 zuordnen, auf. Das ESR-Spektrum einer [ge]innten C_6Cl_6-Lösung in CCl_4 bei Raumtemperatur bes[tät]igt diese Zuordnung, weil sich das experimentelle Spektr[um] durch ein planares, fünfeckiges C_5Cl_5 gut erklären läßt. I[ne] Analyse ergab folgende Resultate: $Q^{Cl}_{CCl} = -5 \pm 0{,}8$ Gauß [und] $Q^{Cl}_{Cl} = 54 \pm 4$ Gauß für $a^{Cl}_{iso} = 2{,}35 \pm 0{,}05$ Gauß im Falle v[on] [1]. Das C_5Cl_5 ist stabiler als das C_5H_5 und kann leicht in o[rga]chen Matrizen eingebaut werden. Gegenwärtig werden [ori]tierte Einkristalle untersucht, um die anisotropen ma[gne]hen Parameter bestimmen zu können.

[1] F. GRAF und [H.] GÜNTHARD, *Chem. Physic. Letters 7* (1970) 25.

Autoreferat

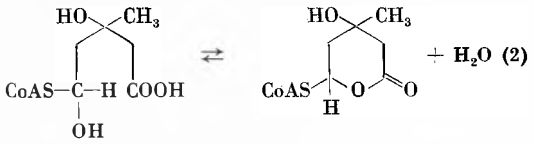
P. BLATTMANN [und J.] RÉTEY (Laboratorium für Organische Chemie der E[TH Zü]rich), *Mechanismus und Stereochemie der Hydroxy-meth[ylg]aryl-CoA-Reduktase-Reaktion*

3-Hydroxy-3-[methy]lglutaryl-CoA-Reduktase aus Hefe katalysiert die prakt[isch] irreversible Reduktion von (3*S*)-3-Hydroxy-3-methylglu[tary]CoA zu (3*R*)-Mevalonat (Gl. 1).



(1)

Es wurde kürzl[ich] gezeigt[1], daß auch das Halbmercaptal aus Mevaldinsäure [und Co]enzym A in Gegenwart des Enzyms und NADPH relativ [schn]ell zu Mevalonsäure reduziert wird. Durch die Addition des Thiols an die Aldehydgruppe von Mevaldat wird ein neues Chiralitätszentrum in der Molekel erzeugt, so daß theoretisch vier neue diastereomere Formen auftreten können. Jede dieser Formen kann mit dem entsprechenden Thiolactolring im Gleichgewicht stehen (Gl. 2).



(2)

Um über den Mechanismus der enzymatischen Reduktion mehr zu erfahren, untersuchte man folgende Fragen struktureller und stereochemischer Art: 1) in welcher Form liegt ein Mevaldinsäure-Thiol-Halbmercaptal unter den Bedingungen der enzymatischen Reaktion vor, 2) wie ist die Stereospezifizität der letzteren bezüglich C-3 des Mevaldinsäure-Restes, 3) welches der diastereotopen H-Atome am C-5 der Mevalonsäure wird im zweiten Reduktionsschritt eingefügt?

Nach NMR-Studien ist das Halbmercaptal zwischen Mevaldat und N-Acetylcysteamin bei *p*H 3 in der zyklischen, bei *p*H 7,2 in der offenen Form vorhanden. In beiden Fällen besteht es aus einem Diastereomerengemisch im Verhältnis von etwa 7 : 3. Mit Hilfe der erstmals dargestellten chiralen Mevaldinsäuren stellte man fest, daß die Reduktase aus Hefe ausschließlich (3*R*)-Mevalonat erzeugt, ungeachtet, ob als Substrat Mevaldinsäure-CoA-Halbmercaptal, Mevaldinsäure-Pantethein-Halbmercaptal oder Mevaldinsäure allein verwendet wird.

Einsatz von tritiertem NADPH in die Enzymreaktion führte mit allen drei erwähnten Substraten zu der bisher unbekannten, stereochemisch reinen (3*R*, 5*S*)-[5-^{3}H]-Mevalonsäure. Über die Methode der Konfigurationsbestimmung wird in der nachfolgenden Mitteilung[2] berichtet.

[1] P. BLATTMANN und J. RÉTEY, *Chem. Comm. 1970*, 1394; vgl. auch *Chimia 24* (1970) 449.

[2] M. P. SEILER, W. ACKLIN und D. ARIGONI, *Chimia 24* (1970) 449.

Autoreferat

M. P. SEILER, W. ACKLIN und D. ARIGONI (Laboratorium für organische Chemie der ETH Zürich), *Zur Biosynthese der Chanoclavine*

Es wurde gezeigt, daß die Biosynthese der tetrazyklischen Clavinalkaloide Agroclavin (**3**) und Elymoclavin (**4**) im *Claviceps*-Stamm von *Pennisetum typhoideum*[1] unter spezifischem Verlust des 5-H_R-Atoms aus dem Mevalonsäure-Vorläufer (**1**) abläuft[2]. Die nach Verfütterung einer von BLATTMANN und RÉTEY[3] gewonnenen 5-Tritiomevalonsäure (vermischt mit (3*RS*)-[2-^{14}C]-Mevalonsäure als internem Standard) an C-10 der Clavine **3** und **4** gefundene Tritiumaktivität (Verdoppelung des ^{3}H/^{14}C-Verhältnisses) erlaubte die Charakterisierung des verwendeten Vorläufers als optisch reine (3*R*, 5*S*)-[5-$^3H_1$]-Mevalonsäure[2].

Aus solchen Einbauversuchen mit (3*RS*, 5*RS*)-, (3*R*, 5*R*)-[3,4] und (3*R*, 5*S*)-[5-$^3H_1$]-Mevalonsäure ließen sich auch die vom verwendeten *Claviceps*-Stamm in sehr kleinen Mengen produzierten trizyklischen Chanoclavine (**2**), (**5**) und (**6**)[5–7] nach

[1] A. HOFMANN, R. BRUNNER, H. KOBEL und A. BRACK, *Helv. Chim. Acta 40* (1957) 1358.

[2] M. SEILER, W. ACKLIN und D. ARIGONI, *Chem. Comm. 1970*, 1394.

[3] P. BLATTMANN und J. RÉTEY, *Chem. Comm. 1970*, 1394; vgl. auch *Chimia 24* (1970) 449.

[4] C. DONNINGER und G. POPJÁK, *Proc. Roy. Soc. B 163* (1966) 465.

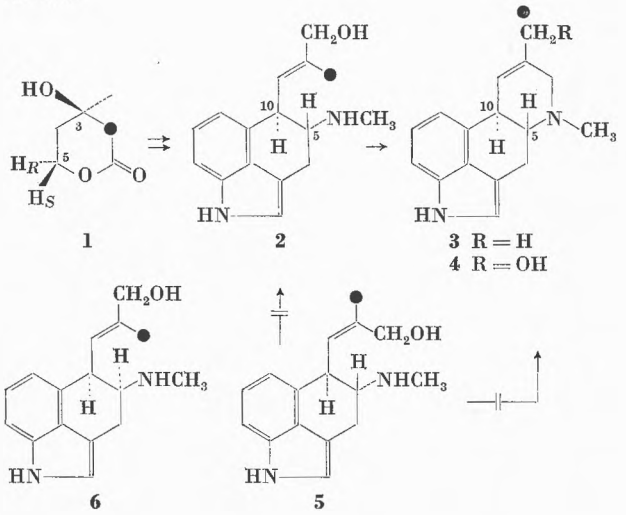
[5] D. STAUFFACHER und H. TSCHERTER, *Helv. Chim. Acta 47* (1964) 2186; W. ACKLIN, T. FEHR und D. ARIGONI, *Chem. Comm. 1966*, 799.

[6] T. FEHR, W. ACKLIN und D. ARIGONI, *Chem. Comm. 1966*, 801.

[7] H. G. FLOSS, U. HORNEMANN, N. SCHILLING, K. KELLEY, D. GROEGER und D. ERGE, *J. Amer. Chem. Soc. 90* (1968) 6500.

der Verdünnungsmethodik isolieren. Dabei zeigte sich, daß alle gewonnenen Chanoclavin-Isomeren jeweils dasselbe $^3H/^{14}C$-Verhältnis aufwiesen wie die entsprechenden tetrazyklischen Clavine. Es besteht also kein Zusammenhang zwischen der sterischen Lage des bei der zu den Chanoclavinen führenden Ringschlußreaktion verlorenen H-Atoms (es ist dies in jedem Fall das 5-H_R-Atom der Mevalonsäure) und der in den Chanoclavinen gefundenen geometrischen Anordnung der Substituenten an der Doppelbindung. Mit anderen Worten: Die Entstehung der an der Doppelbindung *cis-trans*-Isomeren Chanoclavin-I (2) und Isochanoclavin-I (5) scheint *nicht* eine direkte Folge der Ringschlußreaktion zwischen C-5 und C-10 zu sein. Da eine Isomerisierung auf der Stufe der Chanoclavine bereits früher ausgeschlossen worden ist[6–8], muß gefolgert werden, daß die Isomerisierung der Ringschlußreaktion vorausgeht. Weitere Untersuchungen zur Lokalisierung des Isomerisierungsschrittes im Biosyntheseablauf sind in unserem Laboratorium im Gange.

Schema



[8] T. Fehr, Dissertation ETH, 1967.

Autoreferat

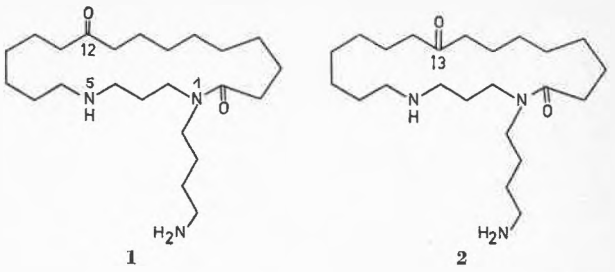
M. Binder, J. P. Kiechel und Ch. Tamm (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), *Zur Biogenese des Antibiotikums Phomin* (kein Manuskript eingegangen).

J. Le Men, J. Levy et Ch. Pierron (Université de Reims)' *Chloroindolénine de la Tabersonine: préparation et réactivité* (kein Manuskript eingegangen).

H. J. Veith, M. Hesse und H. Schmid (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Die Struktur des neuartigen makrozyklischen Alkaloids Inandenin*[1]

Das neuartige Spermidinalkaloid Inandenin ($C_{23}H_{45}N_3O_2$, $M = 395$) wurde aus den Blättern der Pflanze *Oncinotis inandensis* Wood et Evans isoliert. Wie sich bei den Untersuchungen herausstellte, ist Inandenin ein etwa 1:1-Gemisch aus Inandenin A und Inandenin B, denen die Strukturen **1** bzw. **2** zukommen.

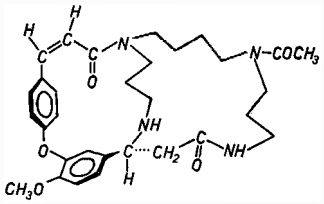
Das Gemisch, welches bisher noch nicht aufgetrennt werden konnte, zeigt ein einheitliches Verhalten sowohl in chemischer



als auch in physikalischer Hinsicht. Durch chemische und massenspektrometrische Untersuchungen wurde bewiesen, daß beide Alkaloide einen 21-gliedrigen, makrozyklischen Ring besitzen und sich nur in der Position der Ketogruppe [C(12) bzw. C(13)] unterscheiden. Bausteine dieser Basen sind Spermidin und 9-Oxo- bzw. 10-Oxo-palmitinsäure. Biogenetische Vorläufer von Inandenin dürften die 12,13-Diol-Verbindung und/oder das entsprechende Epoxid sein, aus denen durch eine Wasserabspaltung bzw. eine 1,2-H-Verschiebung die Inandenine gebildet werden. *Autoreferat*

I. Kompiš, M. Hesse und H. Schmid (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), S. Johne und D. Gröger (Deutsche Akademie der Wissenschaften, Institut für Biochemie der Pflanzen, Halle an der Saale), *Die Struktur eines makrozyklischen Spermin-Alkaloids*[1]

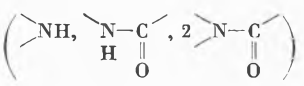
Von den oberirdischen Teilen der Pflanze *Chaenorrhinum origanifolium* wurde durch Chloroform-Extraktion und anschließende Chromatographie ein neues Alkaloid, Chaenorrhin ($C_{31}H_{40}N_4O_5$, Smp. 263 bis 268° (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = +35°$ ($CHCl_3/CH_3OH$ 9/1) isoliert, für welches die Struktur **1** abgeleitet wird.



1 Chaenorrhin

Oxidativer Abbau von **1** mit Kaliumpermanganat liefert 2-Methoxy-4',5-dicarboxydiphenyläther. Bei der Alkalischmelze von Chaenorrhin erhielt man Spermin.

Auf Grund von Reduktionen von Chaenorrhin mit Diisobutylaluminiumhydrid und nachfolgende Acetylierungen war es möglich, die Natur der vier Stickstoffatome



zu bestimmen.

Durch die Analyse der UV-, IR-, NMR- und Massenspektren von Chaenorrhin und seinen Derivaten, insbesondere von Tetrahydrochaenorrhin, welches durch Behandlung von Chaenorrhin mit Natrium in flüssigem Ammoniak entsteht, wurden die Verknüpfungsstellen zwischen beiden primären Aminofunktionen des Spermins und dem aromatischen Teil des Moleküls bewiesen.

Die Größe des linken Ringes wurde auf Grund von UV- und CD-Spektren von Chaenorrhin, Dihydro- und Tetrahydrochaenorrhin abgeleitet.

[1] H. J. Veith, M. Hesse und H. Schmid, *Helv. Chim. Acta 53* (1970) 1355.

[1] Eine ausführliche Publikation wird in den *Helvetica Chimica Acta* erscheinen.

Die absolute Konfiguration des benzylischen Kohlenstoffatoms wurde durch Korrelation der CD-Kurve von Tetrahydrochaenorrhin mit denjenigen von R-(+)-Äthyl-1-(4-methoxyphenyl)-äthylamines erhalten. *Autoreferat*

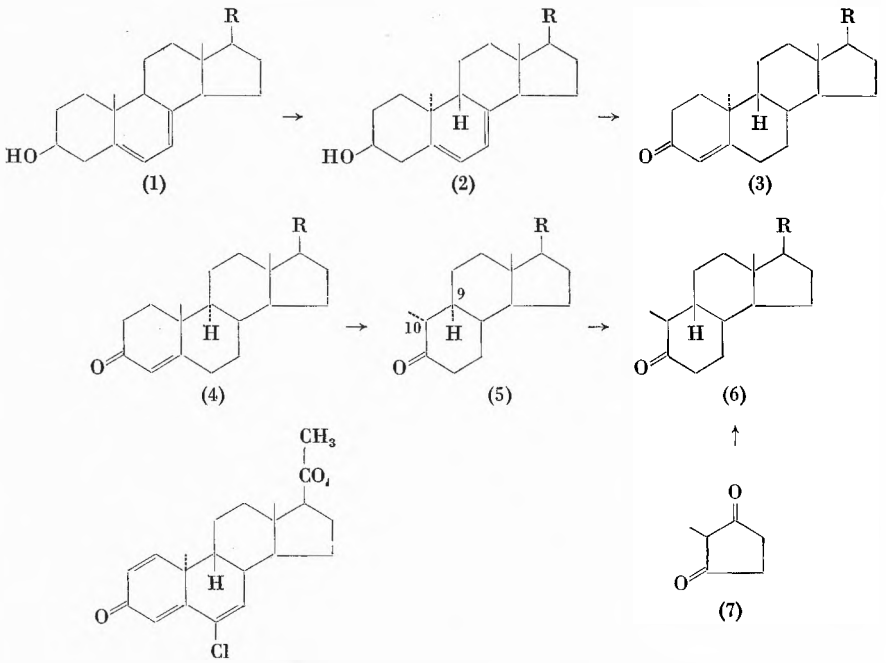
J. Le Men, L. Olivier et M.-J. Holzey (Université de Reims), *Etude de la réduction de quelques alcaloïdes indoliques générateurs d'indoléniniums* (kein Manuskript eingegangen).

W. Oppolzer (Sandoz AG, Basel), *Über die Cycloaddition von Azomethiniminen an C,C-Mehrfachbindungen*

Die kürzlich beschriebene[1] Reaktion von Formaldehyd mit N-Acyl-N′-alkylhydrazinen in Gegenwart von konjugierten oder gespannten Alkenen, die zu sterisch einheitlichen Pyrazolidinen führt, verläuft offensichtlich über eine zumeist regiospezifische Cycloaddition des nichtisolierbaren N-Methyl-N-methylen-N-phenacetylimin-Dipols an das dipolarophile Alken. Als ein weiterer, neuer Weg zu diesem Dipol erwies sich die milde Oxidation von N,N-Dimethyl-N′-phenacetylhydrazin. Beispielsweise ergaben zwei Mol des N,N-Dimethyl-N′-phenacetylhydrazins mit einem Mol Quecksilberoxid in Methanol bei 25° innert 16 Stunden unter Wasseraustritt eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{20}H_{26}HgN_4O_2$. Wie aus einer Röntgenstrukturanalyse[2] hervorgeht, enthält das zentrosymmetrische Molekül zwei $\alpha\alpha$-Dimethyl-β-phenacetylhydrazin-Reste, welche über die trigonal-planaren β-Stickstoffe mit dem zentralen Quecksilberatom collinear verbunden sind. In einem siedenden Gemisch von Xylol und Styrol zersetzte sich die Verbindung unter Bildung von einem Mol metallischen Quecksilber, einem Mol N,N-Dimethyl-N′-phenacetylhydrazin und einem Mol (in 95% Ausbeute isolierbaren) 1-Methyl-2-phenacetyl-3-phenylpyrazolidin. Dabei erfolgte vermutlich neben oder nach der Spaltung beider Hg—N-Bindungen eine Wasserstoffübertragung von einem Hydrazid-Rest zu dem anderen, worauf sich der gebildete Dipol durch Styrol abfangen ließ. Wurde die Reaktion in Gegenwart von Quecksilberoxid durchgeführt, so ging das laufend anfallende N,N-Dimethyl-N′-phenacetylhydrazin praktisch vollständig in den Dipol über, der sich beispielsweise an Benzonorbornadien, 1,1-Diphenyläthylen oder Acrylnitril addierte. Obwohl die Oxidation von N,N-Dimethyl-N′-phenacetylhydrazin einen präparativ nützlichen Zugang zu Pyrazolidinen eröffnet, zeigt die anfangs erwähnte Methode[1] der Kondensation von Aldehyden mit N-Acyl-N′-alkylhydrazinen die größere Anwendungsbreite, die unter anderem die ökonomische und variable Durchführung intramolekularer Azomethinimin-Additionen ermöglicht. Wie neulich gezeigt werden konnte[3], reagieren olefinische Aldehyde, wie z. B. *o*-Allyloxybenzaldehyd, mit N-Acyl-N′-alkylhydrazinen in siedendem Toluol regiospezifisch unter ausschließlicher Bildung von anellierten Pyrazolidinen, wobei jeweils das *cis*-verknüpfte Produkt überwiegt. Im Einklang mit der postulierten synchronen Addition des intermediären Dipols bleibt die olefinische Konfiguration erhalten. Hinsichtlich der bisher unbekannten Umsetzung von olefinischen Hydraziden mit Aldehyden bieten sich zwei Varianten an, je nachdem, ob man die olefinische Kette als Acyl- oder als Alkyl-Substituenten an dem Hydrazin verankert. Die Umsetzung des symm. Benzyl-4-pentencarbonsäurehydrazids mit Benzaldehyd in siedendem Xylol ergab in 70% Ausbeute das sterisch einheitliche 1-Benzyl-1,2,3,3a,4,5-hexahydro-2-phenyl-6 H-pyrrolo [1,2-b] pyrazol-6-on von unbestimmter Konfiguration. Die entsprechende Reaktion des symm. Benzyl-*o*-vinylbenzoesäurehydrazids mit Paraformaldehyd führte zum 1-Benzyl-2,3,3a,8-tetrahydro-1 H-pyrazolo [5,1] isoindol-8-on in 90% Ausbeute. Unter den gleichen Bedingungen entstand aus N-Acetyl-N′-3-butenylhydrazin und Paraformaldehyd das 7-Acetyl-1,7-diazabicyclo[2,2,1]-heptan in 40% Ausbeute. Die analoge Reaktion des N-Acetyl-N′-4-pentenylhydrazins ergab mit Paraformaldehyd das 7-Acetyl-1,7-diazabicyclo [3,2,1] octan (69% Ausbeute) bzw. mit Benzaldehyd oder mit *p*-Nitrobenzaldehyd das gleiche, in Stellung 8 stereospezifisch mit dem Phenyl- (26% Ausbeute) oder *p*-Nitrophenyl-Rest (50% Ausbeute) substituierte Ringsystem. In siedendem Xylol reagierte das N-Acetyl-N′-*o*-vinylbenzylhydrazin mit Paraformaldehyd regiospezifisch zum 10-Acetyl-1,3,4,5-tetrahydro-2,5-imino-2-benzazepin (40% Ausbeute), dagegen mit Glyxoxylesterhalbacetal unter Bildung eines Gemisches von sterisch einheitlichen 10-Acetyl-1,3,4,5-tetrahydro-2,5-imino-2-benzazepin-3-carbonsäureäthylester (30% Ausbeute) und 3-Acetyl-1,3,4,5-tetrahydro-2,5-methano-2,3-benzodiazepin-10-carbonsäureäthylester (30% Ausbeute). *Autoreferat*

M. Müller, H. Els, H. P. Scherrer und A. Fürst (F. Hoffmann-La Roche AG, Basel), *Synthese biologisch wirksamer 9β,10α-Steroide*

9β,10α-Steroide (retro-Steroide) vom Typ (3) können durch photochemische Transformationen von Normalsteroid-5,7-dienen (1) über (2) erhalten werden[1]. Ein zweiter Weg führt von (4) durch Ozonolyse und anschließende Pyrolyse zu (5).



(1) (2) (3) (4) (5) (6) (7)

(8) R = OH, $COCH_3$ (eventuell acyliert bzw. ketalysiert)

[1] W. Oppolzer, *Tetrahedron Letters 1970*, 2199.
[2] H. P. Weber, private Mitteilung.
[3] W. Oppolzer, *Tetrahedron Letters 1970*, 3091.

[1] R. Westerhof und E. H. Reerink, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 79* (1960) 771.

Einführung einer 9,10-Doppelbindung und deren stereoselektive 9β-Hydrierung ergibt (6), woraus durch Angliederung des Ringes A das retro-Steroid (3) erhalten wird[2].

Der Trizyklus (6) kann auch totalsynthetisch aus (7) hergestellt werden.

Die Synthese des biologisch hochwirksamen Progestativums 6-Chlor-9β,10α-pregna-1,4,6-trien-3,20-dion (8) aus 9β,10α-Progesteron wurde diskutiert. Es wurde gefunden, daß – im Vergleich zur natürlichen Steroidreihe (9α.10β) – die Reaktionsfähigkeit der 6,7-Doppelbindung eines 9β,10α-4,6-Dien-3-ketons [Zwischenprodukt bei der Synthese von (8)] stark vermindert ist. Anhand von Modellbetrachtungen konnte gezeigt werden, daß diese verminderte Reaktionsfähigkeit von Doppelbindungen im B-Ring der retro-Steroide durch vermehrte sterische Hinderung der α-Seite bedingt ist.

[2] Siehe z.B. M. Uskoković, J. Jacobelli, R. Philion und T. Williams, *J. Amer. Chem. Soc. 88* (1966) 4538.

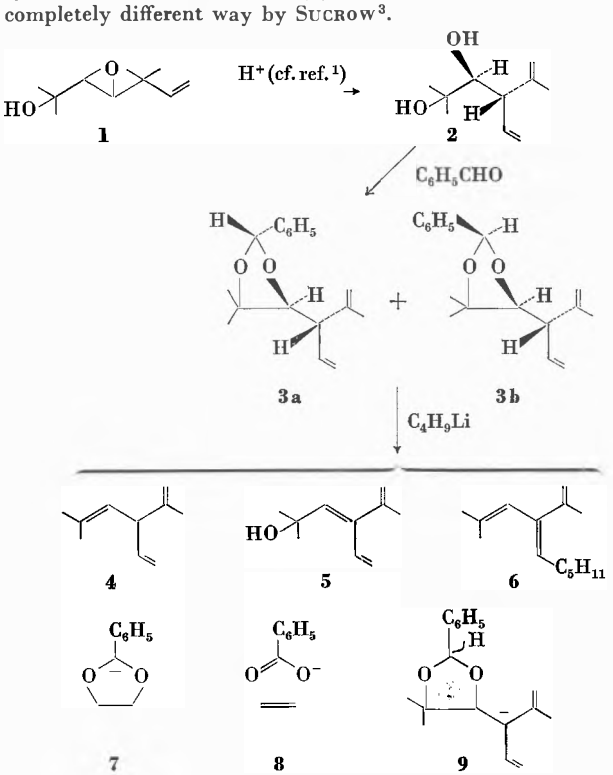
Autoreferat

U. Séquin und Ch. Tamm (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), *Synthese von Nucleotiden mit 2(1H)-Pyridon als Base* (kein Manuskript eingegangen).

O. Ceder und J. F. Witte (Göteborgs Universitet), *Synthesis of a 1,3,6,7-tetraazacycl(3.3.3.)azine* (kein Manuskript eingegangen).

A. F. Thomas (Firmenich et Cie, Genève), *The Synthesis of Santolinatriene from Yomogi Alcohol using the 1,2-Shift of a Vinyl Group*

We recently described how the artemisia skeleton, in the form of yomogi alcohol epoxide (**1**) could be converted into substances possessing the santolinyl skeleton[1]. We have now synthesized santolinatriene (**4**)[2] following this route. An earlier synthesis of santolinatriene (**4**) has been carried out in a completely different way by Sucrow[3].



[1] A. F. Thomas, *Chem. Comm. 1970*, 1054.
[2] A. F. Thomas and B. Willhalm, *Tetrahedron Letters 1964*, 3775.
[3] W. Sucrow, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 7* (1968) 629.

If yomogi alcohol epoxide (**1**)[1] is treated with *p*-toluenesulphonic acid in dry toluene in the presence of excess benzaldehyde, the main products are the two stereoisomeric ketals (**3a** and **3b**) derived from the single glycol (**2**). Using the reaction described by Hines *et al.*[4], we were able to convert the ketal mixture into santolinatriene (**4**). This reaction involves the use of butyllithium in hexane and leads to two other products besides santolinatriene, namely the alcohol (**5**), and a hydrocarbon that is formally an addition product of santolinatriene and butyllithium (*i.e.* **6**). Hines *et al.*[4] have suggested a reverse [2,3]-sigmatropic reaction of the ion **7** to account for the production of olefins (**8**) from dioxalanes, and we propose that the ion **9** competes with this process in the case of our acetals (**3a** and **3b**) to give the "abnormal" products (**5** and **6**).

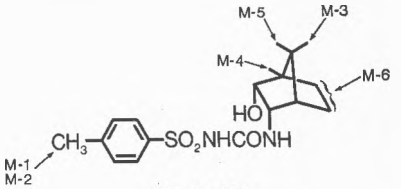
A full discussion of these reactions will be submitted to *Helvetica Chimica Acta*.

[4] J. N. Hines, M. J. Peagram, G. H. Whitham, and M. Wright, *Chem. Comm. 1968*, 1593.

Autoreferat

P. Quitt (F. Hoffmann-La Roche AG, Basel), *Synthese von Metaboliten des Antidiabetikums Ro 6-4563*

Ro 6-4563 ist ein bei Diabetes hochwirksamer Sulfonylharnstoff der Formel

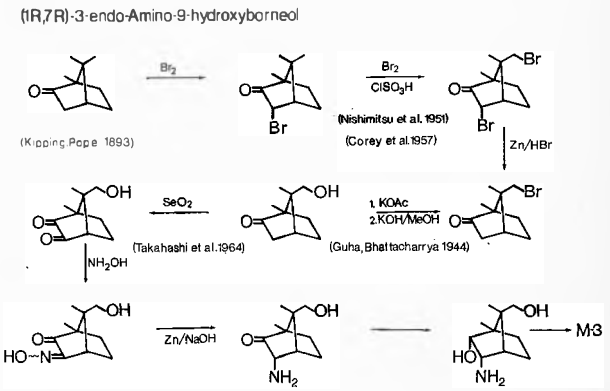


Ro 6-4563

1-[(1 R)-2-endo-Hydroxy-3-endo-bornyl]-3-[*p*-tolylsulfonyl] harnstoff

der im Organismus praktisch völlig metaboisliert wird. Von den aus menschlichem Urin extrahierten 6 Hauptmetaboliten konnten bisher 5 synthetisiert werden. Bei M-1, M-3, M-4 und M-5 ist jeweils eine der Methylgruppen hydroxyliert, während M-2 an Stelle des *p*-ständigen Methyls der Toluolsulfosäure eine Carboxylfunktion aufweist. Die Lage des sekundären Hydroxyls in M-6 ist noch nicht gesichert. M-1 und M-2 wurden, ausgehend von *p*-Acetoxymethylbenzolsulfonylisocyanat bzw. dem Isocyanat des *p*-Sulfamoylbenzoesäuremethylesters, durch Umsetzung mit (1 R)-3-endo-Aminoborneol und anschließender Verseifung der Acetyl- bzw. Methylesterfunktion gewonnen. M-3 erhielt man gemäß Schema I.

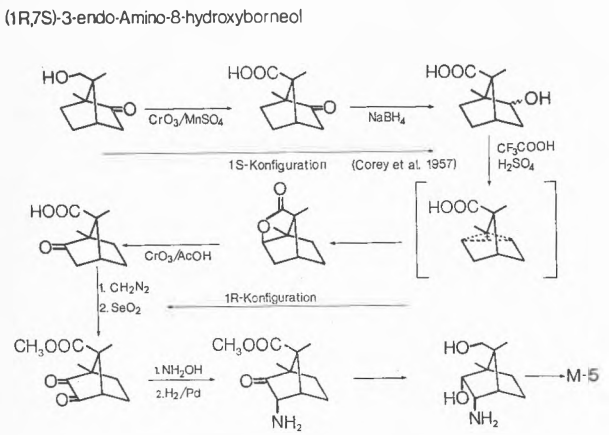
Schema I



Die Reduktion des Oxims mit Zink und Natronlauge lieferte ausschließlich den 3-endo-Aminocampher, welcher mittels Hydridreduktion ins Borneolderivat übergeführt wurde. Dessen Umsetzung mit Tosylisocyanat lieferte den Metaboliten M-3. Ausgehend vom Enantiomeren des nach Schema I her-

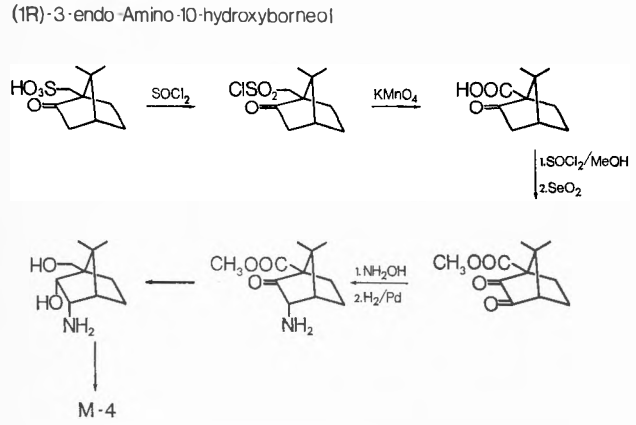
gestellten *trans*-π-Hydroxycamphers gelangte man zur (1S) *trans*-Isoketopinsäure, die nach COREY *et al.* in drei Stufen zu (1R)-*cis*-Isoketopinsäure umgewandelt wurde:

Schema II



Die nachfolgenden Reaktionen verliefen analog und führten zum Metaboliten M-5. Von Reychlerscher 10-Camphersulfosäure ausgehend, konnte gemäß Schema III die Synthese des Metaboliten M-5 bewerkstellig werden.

Schema III



Nur M-1 wies an Ratte und Hund eine signifikante hypoglykämische Aktivität auf. Sie betrug etwa 1% derjenigen von Ro 6-4563.

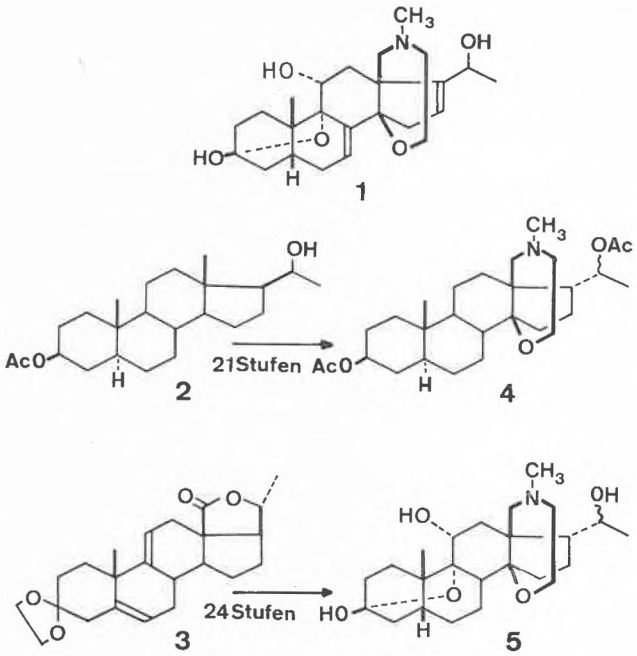
Literatur

F.S. KIPPING und W.J. POPE, *J. Chem. Soc. 63* (1893) 576.
E.J. COREY, S.W. CHOW und R.A. SCHERRER, *J. Amer. Chem. Soc. 79* (1957) 5773.
E.J. COREY, S.W. CHOW und R.A. SCHERRER, *ibid. 81* (1959) 6305.
H. NISHIMITSU, M. NISHIKAWA und M. HAGIWARA, *Proc. Japan Acad. 27* (1951) 285 *(Chem. Abstr. 46* [1952] 6112).
P.C. GUHA und S.C. BHATTACHARYYA, *J. Ind. Chem. Soc. 21* (1944) 271.

Autoreferat

W. GRAF, H. BERNER, Frau L. BERNER-FENZ, Frl. E. GÖSSINGER, R. IMHOF und H. WEHRLI (Laboratorium für organische Chemie der ETH Zürich), *Fortschritte in der Partialsynthese des Batrachotoxinins*

Im Rahmen eines umfangreichen Programmes[1] zur Synthese des Steroidalkaloids Batrachotoxinin A (**1**)[2] wurde über den partialsynthetischen Aufbau der 14βO,18N-[Ep(oxyäthano-N-methylimino)]-Verbindungen **4**[3] und **5**[4] (= 17α,20ζ-Tetrahydrobatrachotoxinin A) berichtet. Als Ausgangsmaterialien für diese Arbeiten dienten die Pregnanderivate **2**[5] (→ **4**; 21 Stufen) bzw. **3**[6] (→ **5**; 24 Stufen).



[1] Vgl. H. WEHRLI, *Chimia 23* (1969) 403.
[2] Vgl. T. TOKUYAMA, J. DALY und B. WITKOP, *J. Amer. Chem. Soc. 91* (1969) 3931 und die dort zitierten weiteren Arbeiten.
[3] L. BERNER-FENZ, H. BERNER, W. GRAF und H. WEHRLI. *Helv. Chim. Acta 53* (1970) im Druck.
[4] W. Graf, H. BERNER, L. BERNER-FENZ, E. GÖSSINGER, R. IMHOF und H. WEHRLI, *Helv. Chim. Acta 53* (1970) im Druck.
[5] W. KLYNE und D.H.R. BARTON, *J. Amer. Chem. Soc. 71* (1949) 1500.
[6] CH. MEYSTRE, K. HEUSLER, J. KALVODA, P. WIELAND, G. ANNER und A. WETTSTEIN, *Helv. Chim. Acta 45* (1962) 1317.

Autoreferat

W. TREIBS (Heidelberg), *En-Synthesen (substituierende Additionen) mit Cyansäureester, Isocyansäureestern und Chinonen an nichtbenzoiden Aromaten und Heterozyklen* (als Kurze Mitteilung auf Seite 440 veröffentlicht).

A. WICK (Ciba-Geigy AG, Basel, Pigmentforschung), *Zur Carbazolierung von Anthrimiden in Aluminiumchloridschmelzen*

Die Ähnlichkeit des Verhaltens von Di-(1-anthrachinonyl)-amin bei der Zyklisierung zum 1,2,7,8-Diphthaloylcarbazol in aluminiumchloridreichen Pyridin-Aluminiumchloridschmelzen[1] bzw. Aluminiumchlorid- oder Alkalichlorid-Aluminiumchloridschmelzen zeigt sich u.a. in der Bildung höher kondensierter Kondensationsnebenprodukte.

Als weiteres, charakteristisches, gemeinsames Merkmal wurde die Bildung blauer Di-(1-anthrachinonyl)-amin-Aluminiumchloridkomplexe (Eduktkomplexe) bei der Zugabe des Di-(1-anthrachinonyl)-amins zu den Schmelzen bei Temperaturen um 100° beobachtet. Die Zerlegung derartiger Schmelzgemische mit Eis-Salzsäure führt zu Folgeprodukten, welche einen zersetzlichen blauen Di-(1-anthrachinonyl)-amin-Aluminiumkomplex enthalten. In getrocknetem Zustand ist dieser in üblichen organischen Lösungsmitteln besser löslich als das Di-(1-anthrachinonyl)-amin, und die resultierenden blauen Lösungen zerfallen je nach Lösungsmittel mehr oder weniger rasch zu roten Lösungen bzw. Suspensionen des Di-(1-anthra-

[1] A.K. WICK, *Helv. Chim. Acta 53* (1970) 819.

chinonyl)-amins. Besonders ausgeprägt zeigt sich dieses Verhalten im Absorptionsspektrum in Chloroform, welches die absinkenden Maxima des Aluminiumkomplexes (breites Hauptmaximum bei 674 nm) neben den zunehmenden des Di-(1-anthrachinonyl)-amins 356,514 nm) und 5 isosbestische Punkte im Bereich von 280 bis 760 nm erkennen läßt. Durch Messungen in Gegenwart von 8-Hydroxychinolin konnte anhand der Absorption des beim Zerfall sich bildenden 8-Hydroxychinolin-Aluminiumkomplexes das stöchiometrische Verhältnis von Di-(1-anthrachinonyl)-amin zu Aluminium als 1:1 erkannt werden. Die molare Extinktion des Hauptmaximums ließ sich für einen monomeren Komplex zu $3{,}5 \cdot 10^4$ abschätzen. Der Komplex ist somit als weiteres Glied einer Reihe bekannter Di-(1-anthrachinonyl)-amin-Komplexe[2] der Elemente B, Ge, Te und Se aufzufassen.

Die in den untersuchten Schmelzen im Gegensatz zum Verhalten nach der klassischen Pyridin-Aluminiumchloridmethode[3] auftretende Eduktkomplexbildung wurde als desaktivierender Faktor der Carbazolierung von Di-(1-anthrachinonyl)-amin erkannt.

Über die Arbeit und die sich ergebenden Konsequenzen und Verallgemeinerungen, welche eine Deutung der oft ausgeprägten Abhängigkeit des Verlaufs von Carbazolierungsreaktionen in Aluminiumchloridschmelzen von den jeweiligen Schmelzbedingungen erlaubt, wird eine ausführliche Veröffentlichung in den *Helvetica Chimica Acta* folgen.

[2] F. J. Langmyhr und G. Norheim, *Anal. Chim. Acta 41* (1968) 34.
[3] W. Mieg, DRP 451495, *Friedlander 16* (1927–1929) 1345.

Autoreferat

W. Funk und R. E. Bühler (Institut für physikalische Chemie der ETH Zürich), *Charakterisierung der Glasbildungsfähigkeit organischer Substanzen*

Es wurde eine einfache Methode entwickelt, die erlaubt, die Glasbildungsfähigkeit organischer Flüssigkeiten bei 77 °K vorauszusagen. Bei einer Stichprobe von 309 Verbindungen wurde die Strukturformel jeder Verbindung in Fragmente (Parameter) unterteilt mit dem Ziel, den mittleren linearen Einfluß der einzelnen Fragmente auf die Glasbildungsfähigkeit der Substanzen zu berechnen. Bei einer Klassifizierung der auf 77 °K abgekühlten Substanzen mit Werten der Glasbildungsfähigkeit zwischen +3 für ein ideales Glas und −3 für eine vollständig kristalline Probe ergaben die berechneten optimalen Parameter Zahlen zwischen +1,8 und −2,8. Diese Werte wurden durch eine Ausgleichsrechnung nach Gauss erhalten. Durch die Addition der Werte der Parameter, die in der Strukturformel einer nicht untersuchten Substanz vorkommen, kann mit einer Sicherheit von etwa 80% auf ±1,5 der Wert der Glasbildungsfähigkeit angegeben werden.

Insgesamt wurden 8 Sätze von verschiedenen Unterteilungsmöglichkeiten der Strukturformeln untersucht. Je nach Satz wurden 33 bis 55 Parameter erhalten. Die besten Resultate wurden mit einem Satz von 47 Parametern erzielt. Einige dieser Parameter seien im folgenden besprochen. Die berechneten optimalen Werte der Parameter sind in einer Klammer aufgeführt.

Die Berechnung des Einflusses der Länge der Kohlenstoffketten in einem Molekül ergab, daß C-Ketten der Länge 4 (+1,1), 5 (+0,8) und 6 (+1,1) die besten Voraussetzungen für die Glasbildung einer Substanz mitbringen. C-Atome, die funktionelle Gruppen tragen, werden dabei nicht zur funktionellen Gruppe gezählt: z. B. wird 3-Hexanon in eine C-Kette der Länge 6 und in eine Ketogruppe unterteilt. Verzweigungen in C-Ketten begünstigen die Glasbildung: z. B. tert. C-Atome (+1,6) und quat. C-Atome (+0,9). Bei einer Anzahl von mehr als 3 Kohlenstoffketten sinkt die Wahrscheinlichkeit für die Glasbildung rasch. Dies gilt beispielsweise auch für Methylgruppen an aromatischen Kohlenwasserstoffen: C-Kette der Länge 1 (−0,4). Funktionelle Gruppen, welche in einem Molekül Zentren hoher Symmetrie erzeugen [Doppelbindung (−0,7), Dreifachbindung (−2,8), Ketogruppe (−2,6)], wirken sich negativ aus. Bei Substituenten (−Cl, −Br, −I, −OH, $-NH_2$) ist wesentlich, ob sie sich an primären, sekundären oder tertiären C-Atomen befinden. Da an sekundären C-Atomen die geringste Symmetrie entsteht, erhalten sie hier die relativ höchsten Werte. Die Hydroxylgruppe ist wegen der Wasserstoffbrückenbildung der auf die Glasbildung am positivsten wirkende Substituent. Auch bei mehreren Substituenten an einem Aromaten ist die *p*-Anordnung (−1,7) infolge ihrer höheren Symmetrie ungünstiger als die *o*-Anordnung (+0,2). Sehr schlechte Glasbildner entstehen mit einer Carbonsäuregruppe (−2,6) oder mit einer sekundären Aminogruppe (−2,6).

Auf Grund der berechneten Parameter wurden für 81 noch nicht untersuchte Verbindungen die Glasbildungseigenschaften berechnet. Es ergab sich die eingangs erwähnte Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit einer Prognose.

Auch der Reinheitsgrad einer Substanz sowie deren Gehalt an gelösten Gasen spielt eine wesentliche Rolle für die Beurteilung der Glasbildungsfähigkeit. Unsere Untersuchungen wurden an nicht entgasten Systemen durchgeführt. Der Einfluß des Entgasens wurde an gesonderten Systemen untersucht. Dabei traten in beschränktem Rahmen sowohl positive als auch negative Einflüsse der gelösten Gase auf die Glasbildungsfähigkeit der untersuchten Substanzen auf.

Für die genaue Beschreibung der Resultate sowie das genaue rechnerische und experimentelle Vorgehen ist eine Veröffentlichung in den *Helvetica Chimica Acta* vorgesehen.

Autoreferat

R. Tabacchi et A. Jacot-Guillarmod (Université de Neuchâtel), ***Etude de la structure de composés tétraorganiques du titane par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire*** (kein Manuskript eingegangen).

O. Sciacovelli und W. von Philipsborn (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Strukturaufklärung durch ^1H,^1H-INDOR-Spektroskopie*

Die INDOR-Spektroskopie ist eine kernmagnetische Doppelresonanztechnik, in welcher das Beobachtungsfeld H_1 zur Messung der Intensität einer Linie (ω_1) fixiert ist, während die Frequenz ω_2 des Störfeldes H_2 über den gesamten Spektralbereich variiert wird. Dieses Verfahren wurde zuerst von Baker[1] beschrieben und angewendet. Das Merkmal eines solchen Experiments ist es, daß immer dann, wenn ω_2 mit der Frequenz einer Linie übereinstimmt, welche ein gemeinsames Energieniveau mit dem durch H_1 beobachteten Übergang (Monitorlinie) aufweist, eine Änderung der Intensität dieser Monitorlinie beobachtet wird. Diese Intensitätsänderungen beruhen bei sehr schwachen Amplituden von H_2 auf dem verallgemeinerten *Overhauser-Effekt*[2] und sind positiv für progressiv[3] und negativ für regressiv verknüpfte Linien. Die Aufzeichnung der Intensisätsänderung als Funktion von ω_2 ergibt das INDOR-Spektrum.

Anwendungen der INDOR-Technik auf homonukleare Systeme sind bisher nicht sehr zahlreich[4]. Das große Potential

[1] E. B. Baker, *J. Chem. Physics 37* (1962) 911.
E. B. Baker und L. B. Burd, *Rev. Sci. Instr. 34* (1963) 238.
E. B. Baker, L. W. Burd und C. V. Root, *ibid. 34* (1963) 243.
[2] R. A. Hoffman und S. Forsén, in *Progress in* NMR-*Spectroscopy*, Vol. 1, S. 15, Pergamon Press, 1966.
[3] W. A. Anderson, R. Freeman und C. A. Reilly, *J. Chem. Physics 39* (1963) 1518.
[4] V. J. Kowalewski, in *Progress in* NMR-*Spectroscopy*, Vol. 5, S. 1, Pergamon Press, 1969.

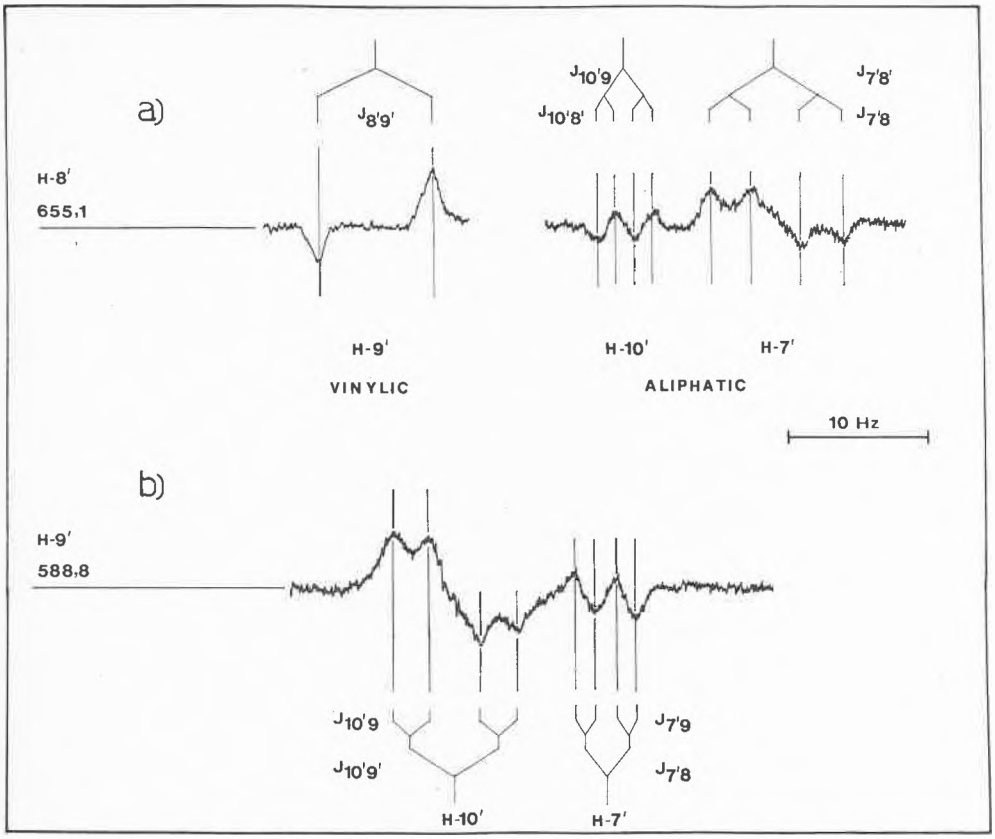
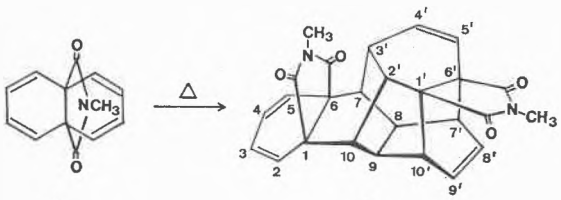


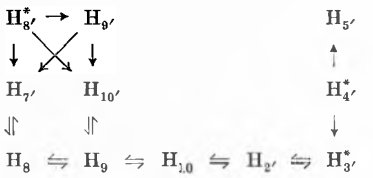
Abb. 1. INDOR-Spektren von *H*-7′, *H*-9′ und *H*-10′, aufgenommen mit einer Linie von *H*-8′ (655,1 Hz) bzw. einer INDOR-Frequenz (588,8 Hz) von *H*-9′, Spektrometerfrequenz 100 MHz

dieser Doppelresonanzmethode liegt darin, daß sie erlaubt, verborgene Resonanzen von Protonen, welche mit dem Monitorproton gekoppelt sind, mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Die intensive Anwendung der INDOR-Technik ermöglichte es uns, die Struktur eines thermischen Dimerisierungsproduktes **2** von 11,13-Dioxo-12-methyl-12-aza [4.4.3] propellan **1** vollständig zu bestimmen[5].



Die 100-MHz- und 220-MHz-Protonenspektren des Dimeren sind sehr kompliziert und erlauben keine Anwendung konventioneller Doppelresonanzmethoden. Von den 16 Ringprotonen sind nur die Signale von 4 Protonen im Spektrum aufgelöst, während sich die Signale von 12 Protonen in einer vinylischen und zwei aliphatischen Regionen überlagern. Abb. 1 a illustriert, wie sich die verdeckten Resonanzen von *H*-9′, *H*-7′ und *H*-10′ durch INDOR-Spektren an einer Linie von *H*-8′ bestimmen lassen. Diese INDOR-Frequenzen können dann wiederum als Monitorfrequenzen für konsekutive INDOR-Experimente eingesetzt werden (Abb. 1 b), wodurch die Aufklärung von Protonensequenzen ermöglicht wird. Auf diese Weise wurden – ausgehend von nur zwei beobachteten Protonen – die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten von 11 der 12 Protonen des Käfiggerüstes von **2** bestimmt.

[5] O. SCIACOVELLI, W. VON PHILIPSBORN, C. AMITH und D. GINSBURG, *Tetrahedron 26* (1970) 4589.



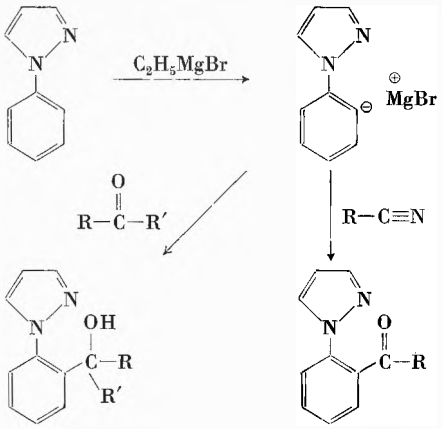
Die Pfeile illustrieren, wie die Protonensequenz durch INDOR abgeleitet wurde. Protonen, welche auch direkt beobachtet werden können, sind durch * gekennzeichnet.

Die Anwendung der INDOR-Methode ist nicht auf Spektren 1. Ordnung beschränkt. So ließen sich die Verschiebungs- und Kopplungsparameter des ABCX-Systems der vier Dienprotonen in **2**, ausgehend von nur 6 Monitorlinien, durch die Bestimmung von 32 INDOR-Frequenzen und nachfolgende Auswertung mit einem iterativen Computerprogramm ermitteln. – Die Stereochemie an C(1) und C(6) ließ sich durch NOE-Experimente festlegen. *Autoreferat*

E. SLEDZIEWSKA, D. VONDERSCHMITT et K. BERNAUER (Université de Neuchâtel), *Azote asymétrique; racémisation et échange de deutérium dans des complexes macrocycliques* (erscheint als Kurze Mitteilung im Januarheft 1971 der *Chimia)*

M. SIEGRIST und A. MARXER (Institut für organische Chemie der Universität Bern und Ciba-Geigy AG, Basel) *Die Deprotonierung von 1-Phenyl-pyrazol mit Grignard-Reagenz*

Bei der Umsetzung von 1-Phenyl-pyrazol mit Grignard-Verbindungen wie Äthylmagnesiumbromid findet die Metallierung überraschenderweise nicht am Kohlenstoffatom 3 oder 5 des Pyrazolringes statt, vielmehr tritt eine Deprotonierung in *ortho*-Stellung des Phenylringes ein. Das entstehende Carbanion setzt sich mit Ketonen, Nitrilen und CO_2 zu den erwarteten Grignard-Anlagerungsprodukten um.



Der Strukturbeweis der entstehenden Verbindungen wird auf Grund physikalischer Daten sowie neuer Ringschlüsse geführt. Ein möglicher Reaktionsmechanismus wird anhand von analogen Deprotonierungsversuchen mit weiteren Pyrazol- und Pyrrol-Derivaten diskutiert.

Eine vollständige Darstellung wird voraussichtlich in den *Helvetica Chimica Acta* erscheinen.

Autoreferat

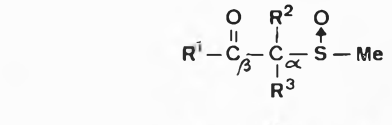
H. Moll (Institut de chimie organique de l'Université de Lausanne), *Bildung und Zerfall von Alkyldiazoniumionen*

Alkyldiazoniumkationen sind nicht isolierbare, hochreaktive Zwischenprodukte, die spontan über Carboniumionen weiterzerfallen. Diese Zerfallsreaktion kann bis jetzt kinetisch nicht erfaßt werden, und daher sind alle Aussagen über ihren Mechanismus in letzter Konsequenz nicht beweiskräftig. Es wird angenommen, daß die Bindungsheterolyse [$R{-}N_2^+ \rightarrow R^+ + N_2$] exergon, spontan und praktisch ohne Aktivierungsenergie verläuft und zu einem «energiereichen, offenen oder heißen» Carboniumion führt, das weiterreagiert, bevor konformative Umordnungen eintreten. Diese Annahme stützt sich auf Informationen, die aus dem Studium der quantitativen und strukturellen Zusammenhänge zwischen Eduktpopulationen und Reaktionsprodukten sowie dem Einfluß des Reaktionsmediums auf die Produktebildung erhalten werden. – Um das Reaktionsmedium in möglichst weiten Grenzen variieren zu können, werden zur Herstellung des Diazoniumkations, neben der üblichen Nitrosierung, oft andere Methoden herangezogen: Diazoalkane können in nichtwäßriger Phase C-protoniert werden; N-Nitroso-N-alkylamide lagern sich thermisch und vom Lösungsmittel unabhängig über Diazoester zu Alkyldiazoniumkationen um; Alkyldiazotatkalium-Salze sind durch Umsetzung von N-Alkyl-N-nitrosocarbamidsäureestern mit Kalium tert.-butylat zugänglich und hydrolysieren auch in stark alkalischer Lösung zu Alkyldiazoniumkationen; die Protolyse von 1,5-Diaryl-3-alkylpentaza-1,4-dienen führt ebenfalls zum Alkyldiazoniumkation und erlaubt auf einfache Weise, den Zerfall des letzteren im mäßig basischen Milieu zu untersuchen.

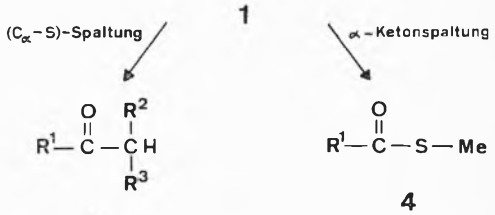
Um verwertbare Informationen zu erhalten, ist die Auswahl geeigneter Modellsubstrate eine Voraussetzung, die bei einer Reihe von aliphatischen und alizyklischen γ-Aminosäuren gut erfüllt ist. Ihre Desaminierung wurde in wäßriger Phase zwischen *p*H 3 und 14 untersucht; der Vergleich der Reaktionsprodukte mit den Eduktkonformeren deutet in allen Fällen darauf hin, daß im Diazoniumkation und dem daraus entstehenden Carboniumion noch die konformativen Eigenschaften der ursprünglichen Aminosäure erhalten sind: Während das aus einem aliphatischen Amin resultierende Carboniumion sich durch Einfangen von externen (Medium) Nukleophilen absättigt, ohne daß Diskriminierung zwischen Nukleophilen verschiedener Qualität eintritt, wird bei den aliphatischen γ-Aminosäuren bevorzugt die günstig orientierte Solvathülle der Carboxylgruppe als Nukleophilquelle benützt; Hauptreaktionsprodukte sind die entsprechenden γ-Hydroxysäuren bzw. γ-Lactone mit gleicher Chiralität wie die ursprüngliche Aminosäure. So wird die γ-Aminovaleriansäure unabhängig vom *p*H der wäßrigen Reaktionslösung zu > 50% in γ-Valerolacton übergeführt, das zu > 90% die gleiche Konfiguration aufweist wie die Aminosäure. Als externe Nucleophile zugesetzte Chloridionen können nicht konkurrieren. – Modellbetrachtungen zeigen, daß die alizyklische *cis*-3-Amino-1,2,2-trimethylcyclopentancarbonsäure (= Aminolauronsäure) bevorzugt in der Konformation vorliegt, die eine weitgehende transparallele Anordnung von Aminogruppe und $C_1{-}C_2$-Bindung aufweist. Bei der Desaminierung entstehen < 3% der entsprechenden *cis*- bzw. *trans*-Hydroxysäure. Vielmehr tritt zu 25% Ringverengung zum Cyclobutanskelett ein, indem die günstig orientierte $C_1{-}C_2$-Bindung wandert; es verbleibt ein tertiäres, «stabileres» Carboniumion, das mit der γ-ständigen Carboxylgruppe alsbald zum bizyklischen Lacton weiterreagiert. Zu 60% wandert jedoch die zur ursprünglichen Aminogruppe praktisch syn-ständige Methylgruppe von C_2 nach C_3; dadurch entsteht ebenfalls ein tertiäres, jetzt aber zur Carboxylgruppe β-ständiges Carboniumion, das unter Decarboxylierung quantitativ zum 1,2,3-Trimethylcyclopenten-1 (= Laurolen) abgebaut wird. Das C_3-Atom des Olefins weist erneut zu 85% die gleiche Chiralität auf wie dasjenige der Aminolauronsäure. Die Strukturen der Reaktionsprodukte und ihr stereochemischer Befund sind wiederum mit der Annahme, daß während der Bildung und Ionisierung des Diazoniumkations die Konformation der ursprünglichen Aminosäure erhalten bleibt, in guter Übereinstimmung. Da im Gegensatz zur offenkettigen γ-Aminovaleriansäure keine günstig orientierte, externe Nukleophile während der Ionisierung des Diazoniumkations vorhanden sind, wird – unter Ausnutzung der gegebenen Orbitalorientierung – die schrittweise Absättigung des «heißen» Carboniumions über molekülinterne, energetisch stabilere Zwischenstufen zum offensichtlich attraktiveren Reaktionsweg. *Autoreferat*

D. Beck und K. Schenker (Ciba AG, Basel), *Thermische Umlagerung von Dihydrodibenzofuranen* (wird demnächst in den *Helvetica Chimica Acta* publiziert).

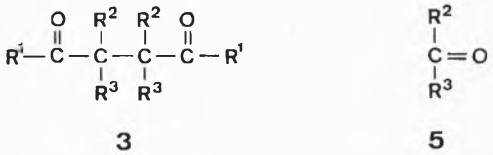
C. Ganter und J.-F. Moser (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Zur Photochemie von gesättigten β-Ketosulfoxiden*



1



2 4



3 5

$R^1 = C_6H_{11}$, C_7H_{13} $R^2 = R^3 = H$

$R^2 = H$ $R^3 =$ Alkyl

$R^2 = R^3 =$ Alkyl

Das photochemische Verhalten von gesättigten, offenkettigen β-Ketosulfoxiden (vgl. **1**) ist untersucht worden (Hg-Hochdruckbrenner, Pyrex; Äther oder Pentan als Lösungsmittel). Je nach dem Grad der Substitution durch Alkylgruppen (R^2 und R^3) am α-Kohlenstoffatom werden bevorzugt Folgeprodukte einer (C_α—S)-Spaltung (vgl. **2** und **3**) bzw. einer α-Ketonspaltung (vgl. **4** und **5**) erhalten.

Anhand der Resultate von Kreuzversuchen mit unmarkierten und geeignet markierten Edukten konnte gezeigt werden, daß die photochemisch gebildeten Cyclohexyl- bzw. Cycloheptyl-carbonsäure-S-methylester (vgl. **4**) durch rein intermolekulare Reaktionen entstanden sind.

Eine ausführliche Beschreibung der Versuche wird in den *Helvetica Chimica Acta* erfolgen.

Autoreferat

H. Wolf, H. Küntzel und K. Schaffner (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Die Photodecarbonylierung von α-Arylaldehyden*

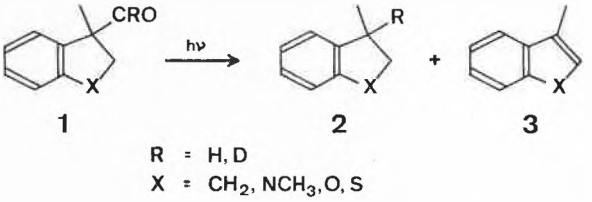
In früheren Arbeiten [1,2] ist gezeigt worden, daß zyklische β,γ-ungesättigte Aldehyde in Lösung aus dem Singlett-Anregungszustand unimolekular decarbonylieren. Die intramolekulare Übertragung des Aldehydwasserstoffs erfolgt bevorzugt an das α-Kohlenstoffatom. Eine nicht-planare Anordnung von C_α—CO-Einfachbindung und C_β=C_γ-Doppelbindungsebene erwies sich als Voraussetzung für diese Photoreaktion[2]. Es wurde nun der Einfluß struktureller Modifikationen des ungesättigten Aldehydsystems, wie die Erweiterung der Doppelbindung zu einem *aromatischen Ring*, die *aliphatische Anordnung* von Aldehyd- und Arylgruppen und die *Arylsubstitution mit Elektronen-Donator- und Akzeptorgruppen* auf die Photodecarbonylierung untersucht.

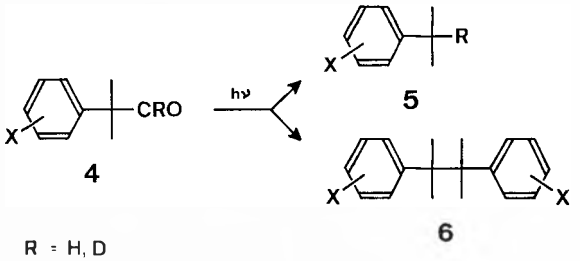
Die Photolysen der Aldehyde vom Typus **1**, **4**, **7** (n = 4) und **9** verliefen unter glatter Decarbonylierung zu den Photohauptprodukten **2**, **5**, **8** und **10**. Verschiedene Befunde können als zum Teil neue Hinweise auf Radikalpaar-Zwischenprodukte (vgl.[2]) gewertet werden. So entstehen als Nebenprodukte in *sauerstofffreien* Lösungen zusätzlich die Dehydroverbindungen **3** (X = NCH_3, O und S) und, in von Anfangskonzentration und Phenylsubstituentenart abhängigen Mengen, die Dicumyle **6**. Molekularer Sauerstoff reagiert mit den angeregten Aldehyd-Reaktivzuständen und/oder den Primärprodukten der Decarbonylierung und führt zur Ausbildung von zusätzlichen Mengen der Produkte **3** (X = CH_2, NCH_3, O und S) aus **1**, von Cumylhydroperoxid und Glyoxal aus **4** sowie von Isopropenylnaphthalin aus **9**. Mit Tri-*n*-butylstannan wird der Deuteriumtransfer in **1** → **2**, **4** → **5** und **9** → **10** (R = D) durch Aufnahme von externem Wasserstoff bis zu substratspezifischen Limiten konkurrenziert. Die Quantenausbeuten der Decarbonylierung sind für die Phenylaldehyde (**1**, **4**, **7**, n = 4) allgemein hoch ($\Phi_{-CO}^{3130} \sim$ 0,4 bis 1,0) mit Ausnahme des 1-Formyl-1-phenylcyclopropans (**7**, n = 2; Φ_{-CO}^{3130} = 0,02), dessen Reaktivität sich u.a. wahrscheinlich durch reversible Öffnung der 1,2-Dreiringbindung reduziert. Hammett-Korrelationen von Decarbonylierungs-Quantenausbeuten der Aldehyde **4** und Einbauraten von Stannanwasserstoff mit Resonanzparametern (R) für die *para*-substituierten Fälle und mit σ_m^+-Werten (Linearkombinationen von Feld- und Resonanzanteilen)[3] für die *meta*-substituierten Vertreter stehen im Einklang mit einer photochemischen α-Spaltung zu einem Primärprodukt mit gedämpften Radikaleigenschaften. Φ_{-CO}^{3130} von **9** (X = H) beträgt 0,11 und von **9** (X = OCH_3) 0,065.

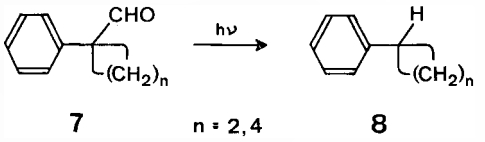
[1] J. Hill, J. Iriarte, K. Schaffner und O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* *49* (1966) 292.

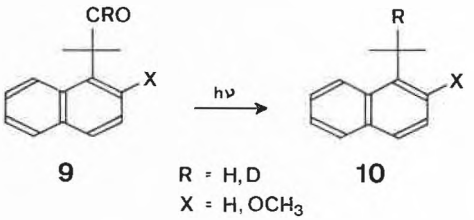
[2] E. Baggiolini, H. P. Hamlow und K. Schaffner, *J. Amer. Chem. Soc.* *92* (1970) 4906.

[3] C. G. Swain und E. C. Lupton, *J. Amer. Chem. Soc.* *90* (1968) 4328.









Die Singlett-Multiplizität der Photodecarbonylierung wurde auch hier durch negative Resultate in Triplett-Löschversuchen mit *cis*-1,3-Pentadien und **4** (R = X = H) und in Triplett-Sensibilisierungs- und Löschversuchen mit Acetophenon bzw. 1,3-Cyclohexadien und **9** (R = H, X = H und OCH_3) bestätigt.

Von besonderem Interesse ist die Tatsache, daß die Photodecarbonylierung auch bei der Einstrahlung in der längstwelligen Absorptionsbande (λ_{max} = 336 nm, ε = 2000) von **9** (X = OCH_3) in phänomenologisch unveränderter Form eintritt, d.h. die Reaktion (Φ_{-CO}^{3340} = 0,11) wird hier durch den angeregten Methoxynaphthalin-Singlettzustand ausgelöst.

Eine ausführliche Veröffentlichung dieser Resultate ist in den *Helvetica Chimica Acta* vorgesehen[4].

[4] U.a. H. Küntzel, H. Wolf und K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* *54* (1971) im Druck.

Autoreferat

P. Schiess und M. Wisson (Institut für Organische Chemie der Universität Basel), *Thermische und lichtinduzierte Umlagerungen bizyklischer Epoxide* (kein Manuskript eingegangen).

A. Wick (F. Hoffmann-La Roche AG, Basel), *Stabilitätsbestimmende Faktoren in anomeren Coumerosiden* (kein Manuskript eingegangen).

P. W. SCHILLER und R. SCHWYZER (Institut für Molekularbiologie und Biophysik, ETH Zürich), *N^{ϵ}-Dansyllysin^{21}-adrenocorticotropin-(1–24)-tetrakosipeptid: Synthese und Untersuchungen anhand der Fluoreszenz-Depolarisation und der intramolekularen Energieübertragung*

Die spezifische Markierung von Polypeptid-Hormonen mit geeigneten Fluorophoren ermöglicht sowohl konformationelle Untersuchungen mittels der Fluoreszenzspektroskopie als auch quantitative Studien über die Bindung an potentielle Hormonrezeptoren unter Anwendung der Fluoreszenzpolarisation.

N^{ϵ}-Dansyllysin^{21}ACTH-(1–24)-tetrakosipeptid, Ser-Tyr-Ser-Met-Glu-His-Phe-Arg-Trp-Gly-Lys-Pro-Val-Gly-Lys-Lys-Arg-Arg-Pro-Val-Lys(DNS)-Val-Tyr-Pro (DNS = Dansyl = 1-Dimethylaminonaphtalin-5-sulfonat) wurde synthetisch[1], mit kleinen Modifikationen analog der Herstellung von ACTH-(1–24)-tetrakosipeptid[2] aufgebaut. Die Reinigung des geschützten Derivates durch multiplikative Verteilung wurde unter Ausschluß von Licht vorgenommen, wodurch die bei einer früheren Synthese[1] beobachtete, photochemische Modifikation der Dansylgruppe verhindert werden konnte.

Neben der erheblichen Wirkung des Derivates an isolierten Fettzellen der Rattenepididymis[3] wurde in kürzlich durchgeführten Versuchen[4] auch an der überlebenden Nebenniere rinde eine gute steroidogene Aktivität festgestellt. Weitere Untersuchungen[5] zeigten, daß die Verbindung an Membrancyclase von Fett- und Nebennierenzellen ebenso wirksam ist wie ACTH-(1–24)-tetrakosipeptid. Dieser positive Befund der biologischen Aktivität stellt eine *conditio sine qua non* für eine sinnvolle Anwendung der im folgenden beschriebenen Fluoreszenzmethoden dar.

Das Phänomen der zwischenmolekularen Energieübertragung über Distanzen bis zu 100 Å, welches in jüngster Zeit sowohl theoretisch[6] als auch experimentell[7,8] intensiv bearbeitet wurde, kann zur Messung von Abständen zwischen fluoreszierenden Seitenkettenresten in Polypeptiden herbeigezogen werden. Eine solche Energieübertragung bewirkt eine Verminderung der Fluoreszenz eines Donors (z. B. Indolring von Tryptophan) und eine Verstärkung der Fluoreszenz eines Akzeptors (z. B. Dansyl), wobei die Überdeckung des Fluoreszenzemissionsspektrums des Donors mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors die Bedingung für diesen strahlungslosen, *via* eine schwach gekoppelte Dipol-Dipol-Wechselwirkung erfolgenden Energietransport darstellt. Der aus dem Fluoreszenz-Exzitationsspektrum des Akzeptors ermittelte Wirkungsgrad η_T der Energieübertragung («transfer efficiency») steht nach FÖRSTER[6] in folgender Beziehung zum Abstand R zwischen den beiden Fluorophoren

$$R^6 = \frac{9\,K^2\,\Phi_D^0 \ln 10}{128\,\pi^5\,n^4\,N}\,J_{AD}\left(\frac{1-\eta_T}{\eta_T}\right),$$

wobei

K^2 = Orientierungsfaktor (statistischer Mittelwert: $K^2 = 2/3$),
Φ_D^0 = Fluoreszenz-Quantenausbeute des Donors in Abwesenheit des Akzeptors
n = Brechungsindex des Mediums,
N = Loschmidtsche Zahl,
$J_{AD} = \int F_D(\lambda)\,\varepsilon_A(\lambda)\,\lambda^4\,d\lambda$ = spektrales Überdeckungsintegral.

J_{AD}, Φ_D^0 und η_T wurden für N^{ϵ}-Dansyllysin^{21}ACTH-(1–24)-tetrakosipeptid unter verschiedenen Bedingungen sorgfältig ermittelt[9] und die Verwendung des statistischen Mittelwertes für den Orientierungsfaktor ($K^2 = 2/3$) mittels der Depolarisation der Energieübertragung und unter Anwendung des Summengesetzes der Polarisationen eindeutig gerechtfertigt. Die aus Messungen in Wasser, Phosphatpuffer (25 und 70 °C) und in wasserstoffbrückenbrechenden Medien (6 M Guanidin-HCl und 8 M Harnstoff) berechneten mittleren Abstände [Trp^9—Lys(DNS)^{21}] bewegen sich durchwegs im engen Bereich von 20 bis 25 Å. Diese Invarianz des mittleren Abstandes deutet eindeutig auf das Fehlen einer ausgeprägten Sekundärstruktur in diesem Teil der ACTH-Sequenz (9 bis 21) hin.

Kürzlich wurde eine Aktivierung des Enzyms Glucose-6-phosphat-dehydrogenase (G6PD) aus der Nebennierenrinde des Rindes durch die Anwesenheit von ACTH nachgewiesen[10]. Dieser Bericht induzierte eine Untersuchung der Bindung von N^{ϵ}-Dansyllysin^{21}ACTH-1–24)-tetrakosipeptid an dieses Enzym als einem möglichen Rezeptor des Hormons mittels der Methode der Fluoreszenzdepolarisation[11]. Wird eine $1{,}1 \cdot 10^{-7}$ M Lösung des Dansyl-Derivates in Natriumacetatpuffer (0,3 M, *p*H 5,5) mit planpolarisiertem Licht im Maximum der Dansylabsorption ($\lambda = 327$ nm) angeregt, so beträgt die experimentelle Polarisation, p_{min}, nur 0,075. Dieser kleine Wert beruht darauf, daß die bei der Anregung photoselektionierten[12] Moleküle während der kurzen Lebensdauer ihres angeregten Zustandes (einige Nanosekunden) durch schnelle Brownsche Rotation eine weitgehende Desorientierung erfahren. Wenn nun der Lösung große Molekeln, wie etwa G6PD (MG = 240000), zugefügt werden, welche das dansylierte Hormon zu binden vermögen, so wird derjenige Anteil der Gesamtpopulation der fluoreszierenden Molekeln, der gebunden ist, mit der kleineren Geschwindigkeit des großen Moleküls rotieren, wobei die Fluoreszenzpolarisation der Lösung ansteigt. Durch eine Titration der $1{,}1 \cdot 10^{-7}$ M Lösung des dansylierten Hormons mit G6PD konnte der Anstieg der Polarisation quantitativ verfolgt und in einer Scatchard-Darstellung eine Assoziationskonstante von $1{,}5 \cdot 10^6$ l/Mol ermittelt werden. Obschon weitere Versuche durchgeführt werden müssen, um G6PD als Rezeptor für ACTH zu bestätigen oder zu widerlegen, läßt dieses Experiment die Methode der Fluoreszenzpolarisation als ein vielversprechendes Werkzeug für das Studium von Hormonrezeptoren erscheinen.

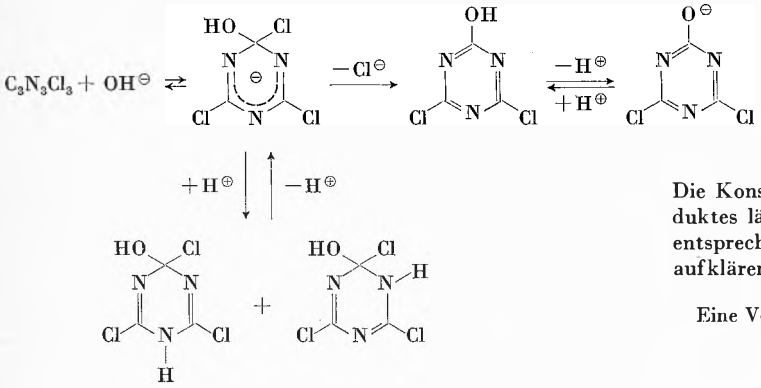
[1] P. W. SCHILLER und R. SCHWYZER, in Vorbereitung für *Helvetica Chimia Acta*.
[2] R. SCHWYZER und H. KAPPELER, *Helv. Chim. Acta 46* (1963) 1550.
[3] R. SCHWYZER, Separatum *Experientia 26* (1970) 577.
[4] Untersuchungen von P. BALLY und J. MÜLLER.
[5] Untersuchungen von O. HECHTER und T. BRAUN.
[6] TH. FÖRSTER, in *Modern Quantum Chemistry*, Part III, O. SINANOĞLU (Ed.), Academic Press, New York 1965, S. 93.
[7] L. STRYER, *Science 162* (1968) 526 und darin zitierte Literatur.
[8] R. H. CONRAD und L. BRAND, *Biochemistry 7* (1968) 777.
[9] P. W. SCHILLER und R. SCHWYZER, in Vorbereitung.
[10] W. E. CRISS und K. W. MCKERNS, *Biochemistry 7* (1968) 2364.
[11] R. SCHWYZER und P. W. SCHILLER, *Proceedings of the Colloquium on the Role of Adenyl Cyclase and Cyclic 3'5'-AMP in Biological Systems*, John E. Fogarty, International Center for Advanced Studies in the Health Sciences, Bethesda (Md.) USA, November 18–19 (1969).
[12] A. C. ALBRECHT, *J. Mol. Spectroscopy 6* (1961) 84.

Autoreferat

D. O. HUBBELL und P. RYS (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich), *Asymmetric Hydrogenation of Ketones* (als Kurze Mitteilung auf Seite 442 publiziert).

P. RYS, A. SCHMITZ und H. ZOLLINGER (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich), *Beitrag zur kinetischen Behandlung von Reaktionssystemen mit Gleichgewichten metastabiler Zwischenprodukte (Hydrolyse von Chlortriazinen)*

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse von Cyanurchlorid in 9/91% Aceton/Wasser bei 10,0 °C ist nicht linear proportional zur Hydroxylionenkonzentration; sie wird durch Zusätze von Natriumacetat erhöht; die (scheinbare) Reaktionsordnung ändert sich mit der Zeit. Diese kinetischen Resultate sind nicht mit dem für nukleophile aromatische und heteroaromatische Substitutionen angenommenen Additions-Eliminations-Mechanismus vereinbar. Durch Simulierung auf einem Analogcomputer läßt sich jedoch zeigen, daß der folgende Mechanismus mit nichtstationärem Zwischenprodukt in einem Nebengleichgewicht den kinetischen Messungen entspricht:



Die Konstitution des sich anreichernden Wasseradditionsproduktes läßt sich durch UV- und NMR-Spektroskopie bei der entsprechenden Hydrolyse von 1-Chlor-3,5-dimethoxy-*s*-triazin aufklären.

Eine Veröffentlichung erscheint in den *Helvetica Chimica Acta*.

Autoreferat

Chronik

Charles-G. Boissonnas, 70e anniversaire

M. le Professeur CH.-G. BOISSONNAS fête son soixante-dixième anniversaire, le 17 décembre 1970. Né à Genève, il effectua dans cette ville toutes ses études, couronnées en 1923 par l'obtention du diplôme d'ingénieur-chimiste.

Une thèse préparée sous la direction du Professeur BRINER et intitulée *Contribution à l'étude de la fixation de l'azote sous forme d'oxyde au moyen de l'effluve* lui permet d'accéder en 1925 au grade de Dr ès sciences.

Une bourse du Rockefeller Institute lui donne la possibilité de poursuivre, durant deux ans, des travaux dans le domaine de la photochimie à l'Université de Harward.

De retour en Suisse, Ch.-G. Boissonnas enseignera à l'Université de Genève, à titre de privat-docent, la photochimie puis la thermodynamique chimique. Il sera assistant du Professeur KURT MEYER. Toutefois, durant cette période, il effectuera de fréquents séjours en Transylvanie et de nombreux voyages en Hongrie et au Maroc en tant que conseiller technique pour la mise au point de procédés d'exploitation de minerais d'or et de molybdène.

La faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel l'appelle à succéder en 1940 au Professeur BERTHOUD, titulaire de la chaire de chimie physique, chimie inorganique et analytique. Dès lors, Ch.-G. Boissonnas déploiera une activité féconde dans cette université: il assumera notamment la direction de l'Institut de chimie jusqu'en 1967, sera Doyen de la faculté des sciences de 1942 à 1943. Membre du Comité de la Société suisse de chimie dès 1950, il en sera le Président de 1954 à 1956, pour être ensuite nommé au Comité de rédaction des *Helvetica Chimica Acta*.

Durant les années 1947 à 1950, le Professeur Ch.-G. Boissonnas conduira quelques travaux de recherches à La Sorbonne, au Laboratoire de chimie physique, consacrés à la photochimie des halogénures d'argent. Dès 1955, il est déchargé d'une partie de son enseignement et peut consacrer toute son activité à la chimie physique.

Mis à part ses premiers travaux sur les propriétés de l'ozone, le professeur Boissonnas s'est intéressé principalement à trois domaines:

1. Thermodynamique des mélanges liquides binaires: chaleurs de formation, pressions de vapeur et propriétés des polymères en solution. Il a étudié plus particulièrement les mélanges de *n*-alcanes, de cycloparaffines ainsi que des molécules constituées par de longues chaînes d'atomes telles que le valérianate de butyle et le sébaçate de butyle.
2. Effets thermiques de l'extension et de la détente du caoutchouc. Variation de la chaleur spécifique et étude des transformations énergétiques qui accompagnent l'allongement. Il s'est aussi intéressé au phénomène de la cristallisation du caoutchouc.
3. En chimie physique des solides, il s'est intéressé aux halogénures d'argent et de plomb en relation avec la photochimie. Photolyse et diffusion des ions dans le réseau. Il a en particulier mis en évidence le phénomène de photosolubilisation pour la première fois.

Enfin, il convient de relever qu'en dehors de cette féconde activité de recherche, le professeur Boissonnas a été un remarquable enseignant, vouant un soin tout particulier à la préparation de ses cours. Bien qu'ayant officiellement pris sa retraite cet automne, le professeur Boissonnas continuera son activité de recherches à l'Université de Neuchâtel. En lui présentant nos meilleurs vœux, nous lui souhaitons beaucoup de succès dans ses travaux. *A. J.-G.*

Universität Basel. PD Dr. GEORG L. FLOERSHEIM wurde zum Extraordinarius für Pharmakologie ernannt.

Universität Bern. PD Dr. HANS ARM wurde zum außerordentlichen Professor für das Gebiet «Physikalische Trennoperationen organischer Stoffe» ernannt. – Es haben sich als Privatdozenten habilitiert: Dr. MARKUS NEUENSCHWANDER für organische Chemie, insbesondere spektroskopische Strukturermittlung, und Dr. med. et phil. CHRISTIAN SCHLATTER für radioaktive Tracer-Technik und chemische Toxikologie.

Universität Genf. Prof. Dr. ANTONIO FAVA, Ordinarius für organische Chemie, ist auf den 30. September 1970 zurückgetreten. – Dr. JÉRÔME SIERRO wurde zum Extraordinarius für experimentelle Physik befördert.

Universität Lausanne. Dr. A. DERIGHETTI wurde zum außerordentlichen Professor für Mathematik, insbesondere lineare Algebra, ernannt.

Universität Neuenburg. Dr. FRITZ STOECKLI wurde zum ordentlichen Professor für physikalische Chemie gewählt und Dr. R. TABACCHI als Assistenzprofessor für Chemie.

Eidgenössische Technische Hochschule. Auf den 1. Oktober 1970 übernahm Prof. Dr. O. JEGER das Amt des Abteilungsvorstandes der Abteilung für Chemie. – Auf die beiden neuen Lehrstühle für Chemie-Ingenieur-Wesen hat der Bundesrat Dr. STANLEY HARTLAND, zur Zeit Dozent an der Universität von Nottingham, und Dr. DAVID W. T. RIPPIN, zur Zeit Doezent an der Universität von Lancaster, beides britische Staatsangehörige, gewählt. – Dr.sc.nat. HANS-JÜRG GERBER, Leiter der Forschungsabteilung am Schweizerischen Institut für Nuklearforschung und Lehrbeauftragter an der ETH, wurde zum außerordentlichen Professor für Experimentalphysik gewählt. – Als Assistenzprofessor für anorganische Chemie wählte der Bundesrat Dr. sc. techn. GERHARD GEIER, zur Zeit Oberassistent und Lehrbeauftragter an der ETH. – Als Privatdozenten an der Allgemeinen Abteilung für Freifächer haben sich habilitiert: Dr. sc. techn. ROLF E. BÜHLER für das Gebiet der Physikalischen Chemie, Dr. sc. nat. HANS W. SCHMID für das Gebiet der Pharmazeutischen Chemie, Dr. sc. nat. OTTO STICHER für spezielle pharmakognostische Probleme mit besonderer Berücksichtigung der Chemie der pflanzlichen Wirkstoffe und Dr. phil. KURT H. WÜTHRICH für Biophysik.

Schweizerischer Wissenschaftsrat. Der Schweizerische Wissenschaftsrat hat Prof. Dr. AURELIO CERLETTI, Sandoz AG, Basel, und Prof. Dr. ERNST HADORN, Universität Zürich, als neue Vizepräsidenten gewählt.

Marcel-Benoist-Preis. Die Verwaltungskommission der Marcel-Benoist-Stiftung für die Förderung wissenschaftlicher Forschung hat den Preis für das Jahr 1969 Prof. Dr. WALTER HEITLER, Ordinarius für theoretische Physik an der Universität Zürich, zuerkannt. Der Preisträger hat durch seine Arbeiten über Quantenelektrodynamik und Mesontheorie einen wesentlichen Beitrag an die Entwicklung der modernen Physik geleistet. Seine Publikation über *Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik* (zusammen mit F. LONDON) war von großer Bedeutung für das Verständnis der chemischen Bindungen.

† *Dr. Markus Guggenheim.* In Basel ist im Alter von 86 Jahren Dr. Dr. h.c. MARKUS GUGGENHEIM, ehemaliger Leiter der wissenschaftlichen Abteilung der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, gestorben. Im Jahre 1917 erlitt GUGGENHEIM einen schweren Arbeitsunfall, durch den er an beiden Augen erblindete; doch setzte er seine Forschungstätigkeit auf den Gebieten der Eiweißstoffe, Hormone und Vitamine fort. International bekannt wurde er durch sein in zahlreichen Auflagen erschienenes Werk über die «biogenen Amine». Dr. GUGGENHEIM war Ehrendoktor der Medizin und der Pharmakologie der Universitäten Basel und Lausanne sowie Gründer der nach ihm benannten Stiftung zur Förderung der Studien über die Geschichte der Naturwissenschaften und der Medizin.

Informationen

Vorträge

Basler Chemische Gesellschaft. 17. Dezember: Dr. G. GEIER (Laboratorium für anorganische Chemie der ETH Zürich), Die Substitutionslabilität von Komplexen der seltenen Erden. – 14. Januar: Prof. Dr. O. KRATKY, (Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz, Österreich), Die Röntgenkleinwinkelstreuung, ein Verfahren zum Studium von kolloiden Systemen und Makromolekülen (jeweils 17 Uhr 15 im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

Chemische Gesellschaft Freiburg. 15. Dezember: Professor E. A. C. LUCKEN (Institut de Chimie physique de l'Université de Genève), Etudes par résonance paramagnétique électronique de la liaison chimique dans des radicaux libres. – 12. Januar: Prof. Dr. H. SUHR (Chemisches Institut der Universität Tübingen), Organische Synthesen im Plasma von Glimmentladungen (jeweils 17 Uhr 15 im großen Hörsaal des Chemischen Institutes der Universität Freiburg).

Chemische Gesellschaft Zürich. 16. Dezember: Prof. Dr. H. G. ZACHAU (Institut für Physiologische Chemie der Universität München), Struktur-Funktionszusammenhänge bei Transfer-Ribonukleinsäuren. – 20. Januar: Prof. Dr. L. M. VENANZI (Department of Chemistry, State University of New York, Albany, N.Y., USA), Nuclear Magnetic Resonance Studies of Coordination Compounds (jeweils 18 Uhr 15 im Hörsaal D 2 im Chemiegebäude der ETH).

Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie. 16 décembre: Dr. H. MOLL (Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne), Formation et réactions des cations alkyldiazonium (17 h. 30, Ecole de Chimie, Auditoire XII, Lausanne).

Photographisches Kolloquium der ETH Zürich. 17. Dezember: Dr. H. JONKER (Philips Forschungslaboratorium, Eindhoven), Physical Development Recording Systems. – 7. Januar: CARL KOCH (Sinar AG, Schaffhausen), Neue Entwicklungen in der Konzeption der Fachkamera (jeweils 17 Uhr 15 im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

4th International Conference «Science and Society». Unter der Schirmherrschaft des jugoslawischen Federal Council for the Coordination of Scientific Activities findet am 16. Juli 1971 in Herceg-Novi (Jugoslawien) die 4. Internationale Konferenz «Science and Society» mit dem Hauptthema «Science, Man and his Environment» statt. Näheres ist zu erfahren bei Konferencija «Nauka i Drustvo» Organizacioni odbor, P.O. Box 163, Beograd (Jugoslawien).

9. Internationale Chemie-Fachmesse in Paris. In der Zeit vom 19. bis 24. April 1971 findet in Paris die 9. Internationale Chemie-Fachmesse statt. Sie umfaßt die allgemeinen Chemiebereiche sowie die Petrochemie und Kerntechnik. Folgende Themen werden behandelt: chemische Industrie und die Umwelt; chemische Industrie und ihre Bedeutung für die Wohnkultur; chemische Industrie in Verbindung mit der Nahrungs- und Futtermittelindustrie; chemische Industrie und ihre Bedeutung für Schönheitspflege und Bekleidung; Engineering im Rahmen der chemischen Industrie; Datenverarbeitung im Dienste der chemischen Industrie. Auskunft erteilt der Generalbevollmächtigte in der Bundesrepublik für französische Fachausstellungen, J. SEITLINGER, Salierring 12, D-5 Köln.

Korrosions- und Bewuchsprobleme der Metalle in Meer- und Brackwasser ist das Thema der Korrosionstagung der Arbeitsgemeinschaft Korrosion, die gleichzeitig als 60. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion vom 22. bis 24. März 1972 in Travemünde durchgeführt wird. Es sollen vorwiegend Korrosionsprobleme in nordeuropäischen Gewässern und entsprechende Schutzverfahren behandelt werden. Anmeldeschluß für Vorträge (mit Kurzfassungen) ist der 15. Mai 1971. Anfragen sind zu richten an das Sekretariat, Schiffbautechnische Gesellschaft e. V., Neuer Wall 54, D-2 Hamburg 36.

International Congress on Catalysis. Die North American Catalysis Society veranstaltet vom 21. bis 25. August 1972 in Miami Beach (Florida, USA), diesen Internationalen Kongreß mit dem Hauptthema «The Science of Catalysis». Auskunft erteilt V. International Congress on Catalysis, VLADIMIR HAENSEL, Chairman of Organizing Comittee, Universal Oil Products Company, 30 Algonquin Road, Des Plaines, III 60016 (USA).

Zusammenarbeit Sandoz–Contraves. Die Sandoz AG, Basel, und die Contraves AG, Zürich, Tochtergesellschaft der Oerlikon-Bührle-Gruppe, sind übereingekommen, auf dem Gebiet der medizinischen Technik und Elektronik eng zusammenzuarbeiten. Im Rahmen der vereinbarten Kooperation betreut die Sandoz AG die medizinische Seite und übernimmt durch ihre Hospital-Supply-Abteilung den Vertrieb der Apparate, während die technische Entwicklung und die Produktion in den Händen der Contraves AG liegt.

Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Generalversammlung und Wintertagung 1971

Die Wintertagung mit der ordentlichen Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes wird am

Samstag, den 6. Februar 1971, in Lausanne

abgehalten. Das Thema des wissenschaftlichen Teils lautet

Anwendung der Computer in der Chemie

Das detaillierte Programm wird im Januarheft 1971 der *Chimia* publiziert. Die Mitglieder des Verbandes erhalten wie üblich eine persönliche Einladung. Weitere Interessenten können sich bei der Geschäftsstelle des S Ch V, Falkenstraße 12, 8008 Zürich, Telefon 051 329069, melden.

Wirtschaft

Äthiopien. Durch Verfügung Nr. 388 vom 15. August 1970 wurden verschiedene Änderungen im Zolltarif Äthiopiens vorgenommen. Die Zölle für pharmazeutische Produkte wurden von 10% *ad valorem* um 15% auf 25% *ad valorem* erhöht.

Brasilien. Mit Dekret-Gesetz Nr. 1118 vom 10. August 1970, am gleichen Tag im *Diario Oficial* veröffentlicht, hat die brasilianische Regierung das Steuergesetz über die industrialisierten Produkte (IPI-Gesetz Nr. 4502 vom 30. November 1964) geändert. – Laut Artikel 44 dieser Bestimmung war bisher erlaubt, für exportbestimmte Industriegüter einen fremdsprachlichen Hinweis des Herstellungslandes Brasilien neben dem obligatorischen «Industria Brasileira» zu benützen. – Von jetzt an ist die Anpassung dieses Hinweises gemäß internationalen Gepflogenheiten in jeglicher Fremdsprache möglich, ohne daß es zusätzlich der Kennzeichnung in Portugiesisch bedarf. – Dies gilt aber nicht für Waren, die für die Freihandelszone Manaus bestimmt sind; diese müssen weiterhin auch in Portugiesisch beschriftet werden.

Ceylon. Am 4. August 1970 hat die Regierung von Ceylon die Open General License aufgehoben. Für die bisher über die Open General License importierten Waren wurde ein Quotensystem angekündigt.

Indien. Das indische Unterhaus hat ein neues Patentgesetz angenommen, das das Gesetz von 1911 ablöst. Besonders wichtig ist die Reduzierung der Patentschutzfrist für Lebensmittel, Medikamente und Chemikalien von sechzehn auf fünf Jahre.

Türkei. Gemäß einer Verordnung der türkischen Behörden können nun Essig- und Salicylsäure, die zur Herstellung von Acetylsalicylsäure verwendet werden, zollfrei eingeführt werden.

Schweizerische chemische Industrie

Schweizerische Gesamtausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Monat September 1970, kumulativ für Januar bis September 1970, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

Warengruppen	September 1970	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Sept. 1970	September 1969	Anteil in % der Gesamtausfuhr	Total Jan. bis Sept. 1969
Maschinen und Apparate	437 533	22,8	3 682 464	415 769	23,2	3 205 806
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	134 818	7,0	998 825	118 192	6,6	918 177
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	79 090	4,1	687 037	76 607	4,3	587 841
Diverse Fahrzeuge	11 155	0,6	113 274	10 642	0,6	88 288
Diverse Metalle	112 782	5.9	995 178	105 333	5,9	860 523
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	56 621	3,0	475 572	58 249	3,2	497 787
Uhren	242 994	12,6	1 819 703	228 317	12,7	1 689 180
Chemische Erzeugnisse	**379 277**	**19,7**	**3 555 051**	**352 854**	**19,7**	**3 136 808**
Textilien (ohne Position 5910.01)	171 910	8.9	1 383 279	164 017	9,1	1 281 370
Übrige Warengruppen	296 712	15,4	2 267 359	263 864	14,7	1 950 416
Total	1 922 892	100,0	15 977 742	1 793 844	100,0	14 216 196
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 7,2		+ 12,4	+ 19,1		+ 14,9

Schweizerische Gesamteinfuhr

Warengruppen	September 1970	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Sept. 1970	September 1969	Anteil in % der Gesamteinfuhr	Total Jan. bis Sept. 1969
Maschinen und Apparate	238 464	10,4	2 281 253	184 586	9,4	1 614 560
Elektrotechnische Maschinen und Apparate	137 795	6,0	1 118 300	112 685	5,7	883 584
Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate	51 657	2,2	466 826	44 694	2,3	377 573
Diverse Fahrzeuge	187 618	8,1	1 915 845	164 918	8,4	1 522 308
Diverse Metalle	307 915	13,4	2 858 908	248 599	12,7	1 883 390
Edelmetalle, Bijouterie und Perlen	64 221	2,8	594 871	70 732	3,6	555 081
Uhren	15 508	0,7	127 215	12 576	0,6	97 954
Chemische Erzeugnisse	**251 117**	**10,9**	**2 284 756**	**216 021**	**11,0**	**1 878 971**
Textilien (ohne Position 5910.01)	203 843	8,8	1 764 046	197 115	10,1	1 552 855
Übrige Warengruppen	845 486	36,7	6 986 084	708 875	36,2	5 910 567
Total	2 303 624	100,0	20 398 104	1 960 801	100,0	16 276 843
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):	+ 17,5		+ 25,3	+ 22,5		+ 15,0

Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat September 1970, verglichen mit September des Vorjahres, folgende Ausfuhren / Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

Warenbezeichnung	Kapitel	Export				Import			
		Sept. 1970	Total Jan. bis Sept. 1970	Sept. 1969	Total Jan. bis Sept. 1969	Sept. 1970	Total Jan. bis Sept. 1970	Sept. 1969	Total Jan. bis Sept. 1969
Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen	*28*	5034	47677	5775	55370	21981	197994	20144	171409
Organische chemische Erzeugnisse	*29*	145622	1243065	120599	1061768	88703	803578	69480	604992
Pharmazeutische Erzeugnisse	*30*	70042	672116	64430	624906	16897	155162	13315	123724
Chemische Düngemittel	*31 a*	71	249	54	1300	3575	45805	3562	43452
Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten	*32*	83341	727241	64988	638279	18360	170806	15273	132288
Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel	*33*	15393	161276	13627	142373	8680	86487	6768	69725
Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs	*34*	8467	80549	9733	77263	6882	57648	5384	53352
Eiweißstoffe und Klebstoffe	*35*	824	7998	971	7197	2335	22926	1859	19772
Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen; leicht entzündliche Stoffe	*36 b*	513	5367	370	2843	509	5833	492	17593
Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke	*37 c*	75	882	72	518	634	8093	690	6826
Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie	*38*	22957	357519	46960	302505	14512	137893	13423	113391
Kunststoffe, Celluloseäther und -ester	*39 d*	21668	202932	20786	179786	47134	423848	43676	359031
Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung	div. *e*	5270	48180	4489	42700	20915	168683	21955	163416
Total		379277	3555051	352854	3136808	251117	2284756	216021	1878971
Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):		+ 7,5	+ 13,3	+ 23,5	+ 19,1	+ 16,2	+ 21,6	+ 19,0	+ 17,9

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* Ohn 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* 1502.10, 1503.10, 1505, 1506.40, 1507.40/42/44, 1508, 1510, 1511, 1512.40, 1515, 1516. – *17* 1702.18. – *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, 2707.32, 2710.30/32/40/50/52, 2711, 2712, 2713, 2714.10. – *40* 4006.10/30. – *48* 4812.01. – *59* 5910.01.

Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

Bücherbesprechungen

Citric Acid Cycle. Control and Compartmentation. Herausgegeben von J.M. Lowenstein. XXII + 366 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden $ 17.75. – Dieses Buch enthält verschiedene Beiträge über die sich heute im Zentrum der Aktualität befindenden Aspekte: Kompartmentation (G.D. Greville), Regulation (D.E. Atkinson), Beziehung zur Oxydation der Fettsäuren (P.B. Garland, D. Shepherd, D.G. Nicholls, D.W. Yates und P.A. Light), Stoffwechsel des α-Ketoglutarats (J.M. Tager, E.J. de Haan und E.C. Slater), Stoffwechsel des Oxalacetats (M.F. Utter) und Fluor-Analoga (E. Kun). Neben diesen Beiträgen, die sehr *up to date* sind, ist es sehr interessant, die ursprüngliche Arbeit Krebs in Faksimile wiederzufinden – und übrigens zu erfahren, daß seine ursprüngliche Mitteilung von *Nature* abgelehnt worden war! Eine Ermutigung für viele von uns. *G. Semenza*

Elements of Protein Synthesis. An Instructional Model. Von T.P. Bennett. Kartonmodell mit Gebrauchsanleitung. 36 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco 1969. $ 3.–. – Das Erscheinen des *Graphical Biochemistry*, einer gelungenen biochemischen Tabellensammlung als Ergänzung und Anschauungsmaterial zu biochemischen Lehrbüchern, ließ vermuten, daß Thomas P. Bennett neue didaktische Wege zu gehen versucht. Das vorliegende Modell für die Biosynthese der Proteine liefert eine weitere anschauliche Ergänzung zu diesem speziellen Thema. Aus den Bauelementen können leicht funktionelle Modelle des Ribosoms sowie der *m*-RNS, *t*-RNS und Aminoacyl-*t*-RNS zusammengesetzt werden. Das Modell gestattet dem Benützer die einzelnen Schritte der Proteinbiosynthese auszuführen und hilft, die beteiligten Reaktionen anschaulich zu verstehen. Die Gebrauchsanleitung für das Modell beschreibt kurz die Elemente und speziellen Eigenschaften der Proteinbiosynthese sowie den experimentellen Weg zu deren Entdeckung. Weiter enthält sie eine Sammlung von originellen Übungsfragen und eine Literaturübersicht, die meist auf Artikel aus dem *Scientific American* verweist. Diese didaktische Hilfe eignet sich gut als Ergänzung zu einer Anfängervorlesung in Biochemie und zur Lektüre eines Lehrbuchs. Die Übungsfragen bieten auch dem biochemisch Fortgeschrittenen viel Interessantes. *J. W. Stucki*

Membranes and Ion Transport, Vol. 1. Herausgegeben von E.E. Bitter. XVI + 483 Seiten. Wiley-Interscience, London/New York 1970. Gebunden 160 s. – Trotz – oder vielleicht wegen – der Überschwemmung durch die Literatur ist dieses Buch sehr willkommen. In der Tat ist auf dem Gebiet der Struktur und Funktion biologischer Membrane die Notwendigkeit des interdisziplinären Austausches noch größer als auf anderen Gebieten. – Die verschiedenen Kapitel dieses ersten Bandes wurden von führenden Persönlichkeiten der verschiedensten Teilgebiete geschrieben: Malhotra (Organisation und Biogenese), Chapman (Physikalische und Chemische Eigenschaften), Haydon (Künstliche Lipid-Membrane), Klotz (Physikalische Chemie des Wassers), Paterson, Rottenberg, Caplan und Essig (Klassische Thermodynamik, TIP), Mitchell (Kopplung zwischen Transport und chemischen Reaktionen), Bonting (Na, K-ATPase), Christensen (Ionenabhängiger Aminosäurentransport), Kernan (Elektrogenischer Transport), Caldwell (Na,K-Transport). Die Kapitel sind kurz und klar geschrieben und ganz *up to date*. *G. Semenza*

Elektronenspinresonanz. Von K. Scheffler und H.B. Stegmann. Organische Chemie in Einzeldarstellungen, Band 12. VIII + 506 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Gebunden DM 120,–. – Das Werk ist die bislang vollständigste deutschsprachige Einführung in die ESR (Elektronenspinresonanz)-Spektroskopie. Vollständigkeit bedeutet in diesem Falle nicht nur, daß die physikalischen Grundlagen und die mannigfaltigen Anwendungen ausführlich behandelt werden, sondern auch, daß beinahe sämtliche bis 1969 veröffentlichten Ergebnisse eine gebührende Berücksichtigung finden. Die Fülle des Materials haben die Autoren auf hervorragende Weise bewältigt; die übersichtliche Anordnung und die verständliche Sprache machen die Lektüre für jeden Kenner der Materie zu einem Genuß. – Die Autoren haben sich als Ziel gesetzt, eine breitere Leserschicht unter den organischen Chemikern zu gewinnen. Nicht zuletzt, um einen solchen Leserkreis nicht zu überfordern, haben sie auf quantenmechanische Behandlung mancher Probleme verzichtet. Der Rezensent bezweifelt allerdings, ob das Interesse der organischen Chemiker für die ESR-Spektroskopie ausreicht, um das Studium eines Werkes von diesem Umfang in Angriff zu nehmen. Einer weiten Verbreitung des Buches steht auch der hohe Preis im Wege. Das ist eigentlich schade, denn das vorzügliche Werk verdient es, auch von Nichtspezialisten gelesen zu werden. *F. Gerson*

Eléments de Cinétique Chimique. Par M. Prettre et B. Claudel. Collection «Cours et Documents de Chimie», Vol. 1. XVI + 191 pages. Editions Gordon & Breach, Paris/Londres/New York 1970. Liée £ 6.–. – Nous avons un réel plaisir de présenter dans le journal *Chimia* cet ouvrage sur la cinétique chimique faisant partie d'une série d'ouvrages destinés à l'enseignement théorique indispensable dans la formation des chercheurs en chimie. – L'importance de la cinétique n'échappe à aucun chimiste penché sur des problèmes de mécanismes chimiques aussi bien dans le domaine de la chimie inorganique que l'organique; sans oublier bien entendu la préoccupation de l'ingénieur chimiste en prise avec des problèmes du rendement lors de la fabrication des espèces chimique diverses. – Si la cinétique chimique a été regardée pendant longtemps comme une branche mineure de la chimie physique, c'est parce que l'on avait pas encore découvert sa liaison avec les problèmes touchant aux mécanismes mêmes des transformations des molécules au cours d'une série des réactions chimiques que l'on ignorait jusqu'à présent. – En abordant donc la cinétique sous cet angle, la cinétique est devenue d'emblée une des branches parmi les plus vivantes de la chimie-physique. C'est là précisément le mérite de cet ouvrage de la présenter aux lecteurs sous un jour nouveau. – Si bien que la première partie de cet ouvrage est consacrée à l'acquisition des notions fondamentales de cette science et grâce à un exposé lumineux des définitions et des exemples numériques choisis, le lecteur éprouve le sentiment de comprendre enfin ce qui lui avait été présenté jusqu'à présent d'une manière disparate. – La deuxième partie est liée presque exclusivement aux problèmes de la catalyse chimique. L'importance des divers facteurs physiques: concentration, température, pression, catalyseurs, lumière, etc... est exposée en suivant un ordre logique et cohérent. – Ce qu'il y a à souligner en particulier, c'est que l'ouvrage contient un choix d'exercices proposés au lecteur afin qu'il puisse contrôler l'assimilation des connaissances en avançant dans la lecture de ce livre. – Des références bibliographiques sont également choisies avec un soin particulier. – Il est hors de doute que cet ouvrage a atteint parfaitement son but et nous pouvons le recommander avec un plaisir sans réserve. *D. Janjic*

Biologische Zerstörung der makromolekularen Werkstoffe. Von H.H.M. Haldenwanger. Chemie, Physik und Technologie der Kunststoffe in Einzeldarstellungen, Vol. 15. VIII + 283 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Gebunden DM 58,–. – Die Kunststoffe verdanken ihren unaufhaltsamen Siegeszug vor allem ihrer beträchtlichen Widerstandsfähigkeit gegenüber äußeren Einflüssen. Erstmals wird nun der mögliche enzymatische Angriff von Organismen auf die hochmolekularen Kunststoffe umfassend dargestellt. Die Prüfmethoden mit Mikroorganismen, insbesondere Pilzen, nehmen einen breiten Raum ein. Aber auch die Möglichkeiten der Schutz- und Abschreckungsmittel werden erörtert. Zusammen mit ausführlichen Tabellen und Sachregistern ergibt sich ein wertvolles Nachschlagewerk, das dem Chemiker und Biologen in gleicher Weise dienen wird. Das Buch wird auch für die im Interesse des Umweltschutzes notwendige Weiterentwicklung von biologisch abbaubaren Kunststoffen von größtem Nutzen sein. *W. Obrist*

Carbonium Ions, Vol. II: *Methods of Formation and Major Types.* Herausgegeben von G.A. Olah und P.R. Schleyer. X + 463–963 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London/Sydney/Toronto 1970. Gebunden 190 s. – Der zweite der vier Bände dieses Werkes enthält in neun Kapiteln die Bildungsmethoden und die instrumentalanalytische Charakterisierung von Carbonium-Ionen: Nenitzescu bzw. Karabatsos und Fry beschreiben inter- bzw. intramolekulare Hydridumlagerungen, Keating und Skell die Bildung freier Carbonium-Ionen, Friedman die Entstehung von Carbonium-Ionen durch Abspaltung von Stickstoff aus Diazoniumverbindungen, Olah und seine Frau bzw. Deno diejenigen von Alkyl- bzw. Alkenylkationen, Sorensen steuert ein Kapitel über Dienyl- und Polyenylkationen bei, während Brouwer, Mackor und MacLean Arenonium-Ionen und Richey die substituierten Carbonium-Ionen behandeln. Bedauernswert ist die Tatsache, daß in den meisten Kapiteln kaum Literaturstellen nach 1965 aufgenommen werden konnten: In einigen Fällen erkennt man deutlich, daß es sich um Nachträge bei der Korrektur der Druckabzüge handelte. Trotzdem gibt dieser Band wiederum den Fachleuten des Gebietes sehr viel Anregungen, da es den Autoren gelungen ist, für die betreffenden Kapitel hervorragende Spezialisten zu gewinnen. Es ist zu hoffen, daß der dritte und vierte Band bald erscheinen werden. *H. Zollinger*

Moleküle und Leben. Einführung in die Molekularbiophysik. Von M.W. WOLKENSTEIN. XII + 443 Seiten. Verlag Thieme, Leipzig 1969. Gebunden MDN 56,–. – Das vorliegende Buch ist die deutsche Übersetzung, Bearbeitung und Erweiterung der russischen Ausgabe, die erst 1965 erschien. Es werden hier einige Kapitel der Biophysik auf verschiedenen Ebenen der Kompliziertheit mit unterschiedlicher Vollständigkeit diskutiert. Dies sollte nicht als Mangel angesehen werden, da die Grenzen dieser neuen Wissenschaft noch recht unbestimmt sind. Unter den Teilen, bei denen man eine ausführliche Behandlung vermißt, gehören z.B. die Röntgenkristallographische Analyse von Proteinen, der Zirkulardichroismus, die Thermodynamik irreversibler Prozesse. Andere Aspekte der klassischen Thermodynamik der Physik von Eiweißkörpern, von Nukleinsäuren oder mechanochemischer Prozesse sind hingegen zufriedenstellend und ausführlich behandelt. *G. Semenza*

Ionenaustauscher. Von K. DORFNER. 3., völlig neu bearbeitete und erweiterte Auflage. XI + 320 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1970. Gebunden DM 58,–. – Die Tatsache, daß dieses kleine Handbuch über Ionenaustauscher innert acht Jahren bereits in 3. Auflage erscheint, läßt deutlich erkennen, daß es einem breiten Bedürfnis entspricht. Der Umfang hat um mehr als das Doppelte zugenommen (320 statt 163 Seiten bei etwas größerem Satzspiegel). Die Volumenzunahme ist in erster Linie durch die Besprechung von Neuentwicklungen bei der Verwendung von Ionenaustauschern und anderen technischen Anwendungen, in geringerem Ausmaße auch durch die physikalisch-chemischen Grundlagen bedingt. Bei der Besprechung der 1. Auflage (*Chimia 17* [1963] 135) wurde bereits darauf hingewiesen, daß eine solche Darstellung wünschenswert ist. Daß von vier dort vorgeschlagenen Ergänzungen nur drei berücksichtigt wurden, ist bedauerlich. Gegenüber dem Verlag muß die 1963 bereits gemachte Feststellung, daß der Preis des Buches zu hoch ist, deutlich wiederholt werden: Nachdem durch die vorangegangenen zwei Auflagen der kommerzielle Erfolg des Buches sichergestellt ist, sollte es wohl möglich sein, den Preis tiefer anzusetzen! *H. Zollinger*

Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 11. Herausgegeben von S.J. LIPPARD. Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 190 s. – Noch vor wenigen Jahren galten Verbindungen, welche Metall–Metall-Bindungen enthalten, als Kuriositäten (abgesehen natürlich von den Metallen und Legierungen). Heute nehmen sie in der anorganischen Chemie eine wichtige Stellung ein. Dementsprechend erscheint in dieser Fortschrittsreihe (früherer Herausgeber: F.A. COTTON) bereits zum zweitenmal ein Artikel über diesen Gegenstand. T.G. SPIRO beschreibt in prägnanter Form die Anwendungsmöglichkeiten von IR- und Raman-Spektroskopie innerhalb dieser Verbindungsklasse. – M.R. CHURCHILL gibt einen Überblick über Strukturen und chemische Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen mit Azulen und dessen Derivate. Außerdem werden ähnliche metallorganische Verbindungen mit anderen bizyklischen aromatischen Liganden diskutiert. Eine umfangreiche Übersicht der verschiedenen Metalltetrahydroborate stammt von B.D. JAMES und M.G.H. WALLBRIDGE. Es werden dabei insbesondere präparative Aspekte betont. D. COUCOUVANIS gibt eine Übersicht über die Chemie der Metallchelatkomplexe, die als Strukturelement einen viergliedrigen Chelatring mit zwei S-Ligandatomen enthalten. Es sind dies die Komplexe der aliphatischen und aromatischen Dithiocarboxylate, Xanthate und Dithiocarbamate. *G. Geier*

Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

Die Antibiotica, Band III: *Die kleinen Antibiotica.* Herausgegeben von R. BRUNNER und G. MACHEK. VI + 796 Seiten. Verlag Hans Carl, Nürnberg 1970. Gebunden DM 118,–.

Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Band 2. Herausgegeben von R. WEGLER. XXIX + 550 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Gebunden DM 148,–.

Free-Radical Chain Reactions. Von E.S. HUYSER. VII + 387 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 190 s.

The Hydrated Electron. Von E.J. HART und M. ANBAR. XIII + 267 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 125 s.

Classical Thermodynamics. Von A. MÜNSTER. XIV + 387 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, London/New York 1970. Gebunden 120 s.

Organisch-Chemische Experimentierkunst. Herausgegeben von G. HILGETAG. 4. Auflage. XXVI + 1216 Seiten. Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1970. Gebunden MDN 72,–.

Experimentelle Einführung in die Anorganische Chemie. Von H. BILTZ, neu herausgegeben von W. KLEMM und W. FISCHER. 63. bis 70. neubearbeitete Auflage. XII + 228 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1971. Broschiert DM 21,–.

Fireproofing. Von P. THIERY. Translated from the French by J.H. GOUNDRY. XX + 156 Seiten. Verlag Elsevier, Amsterdam/London/New York 1970. Gebunden Dfl. 34.50.

Molecular Orbital Studies in Chemical Pharmacology. A Symposium held at Batelle Seattle Research Center, October 1969. Herausgegeben von L.B. KIER. VII + 290 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1970. DM 34,40.

Microwave Molecular Spectra. Von W. GORDY und R.L. COOK. Chemical Applications of Spectroscopy, herausgegeben von W. WEST, Part II. Technique of Organic Chemistry, Vol. IX, herausgegeben von A. WEISSBERGER. X + 747 Seiten. Interscience-Wiley, New York/London 1970. Gebunden 310 s.

Progress in the Chemistry of Fats and other Liquids. Herausgegeben von R.T. HOLMAN. Vol. XI, Part 2: *Insect Lipids*, von P.G. FAST; *Pesticide Residues in Fats and other Lipids*, von A.M. PARSON. Seiten 179 bis 293. Pergamon Press, Oxford/New York 1970. Broschiert 48 s.

Fortschritte der Chemischen Forschung, Band 15, Heft 3: *Dynamic Stereochemistry*, Schriftleitung: F. BOSCHKE. Seiten 281 bis 444. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Broschiert DM 64,–.

Mitteilungen aus Industrie und Handel

Die neuen Wertheimer-Steilbrustflaschen prägen das Gesicht des Laboratoriums und bieten mehr Sicherheit

In jedem Labor trifft man eine Vielzahl von Chemikalienflaschen in verschiedensten Formen, Ausführungen und Qualitäten an. Wir haben uns die Aufgabe gestellt, eine neue Flasche zu entwickeln, welche die gestellten Anforderungen optimal erfüllt. Besonders der Sicherheit mußte große Beachtung geschenkt werden. Die Sicherheit aber kann nur durch eine gleichmäßige Wandstärke, ermöglicht durch eine moderne, hochentwickelte Flaschenfertigung, garantiert werden. Dank unserer vollautomatischen Flaschenfabrikation konnte diese Hauptforderung an die Steilbrustflasche erreicht werden.

Bei den Arbeiten im Laboratorium ist besonders der Flaschenboden dem Bruch ausgesetzt. Durch eine spezielle Profilierung des Flaschenbodens ist eine weitere Gefahrenstelle bei unseren Steilbrustflaschen ausgeschaltet, was wiederum eine verlängerte Lebensdauer der Flasche bedeutet.

Das Reinigen, sowohl mit der Spülmaschine als auch in der herkömmlichen Weise mit der Bürste, wird durch die als besonders günstig zu bezeichnende Formgebung unserer Steilbrustflaschen wesentlich erleichtert. Die von uns hergestellten Steilbrustflaschen haben keine unzugänglichen Ecken, in denen sich Reagenzienreste ansammeln können. Dies ist ein sehr positiver Faktor für die Sauberkeit im Labor.

Besondere Sorgfalt wurde der Ausbildung des Flaschenhalses gewidmet. Der Gießrand ist exakt und stabil geformt. Durch diese scharfkantige Ausbildung erfüllen unsere Steilbrustflaschen die immer wieder gestellte Forderung, daß Schüttgut nicht an der äußeren Flaschenwand ablaufen darf. Unsere Flaschen tropfen also nicht nach.

Der DIN-Kegelschliff von Flasche und Stopfen garantiert eine völlige Austauschbarkeit. Es können also bei Bruch des Originalstopfens alle anderen NS-Stopfen gleicher Größe verwendet werden.

Die Flaschen sind leicht konisch gefertigt, dadurch ist es ausgeschlossen, daß geklebte oder gedruckte Beschriftungen durch Reiben beschädigt oder zerkratzt und damit unleserlich werden. Das ist ein weiterer Beitrag zur Vermeidung von Irrtümern und zur Erhöhung der Sicherheit im Labor.

Hersteller: Glaswerk Wertheim, D-698 Wertheim/Main. Generalvertreter für die Schweiz: Louis Schleiffer AG, 8714 Feldbach. Alleinverkauf für die Schweiz: Auer & Co. AG, 8031 Zürich; Müller + Krempel AG, 8180 Bülach, 1227 Carouge.