

# CHIMIA

Redaktor / Rédacteur / Redattore / Editor:  
Prof. Dr. H. Nitschmann  
Institut für organische Chemie  
Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9  
Tel. 031 65 80 75

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 53 24 24

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 Abonne-  
mentspreis im Mitgliederbeitrag inbegriffen

Inserate / Advertising  
Alleinige Anzeigenannahme  
Mosse-Annoncen AG, 8023 Zürich  
4001 Basel, Tel. 051 47 34 00



*Chimia* Vol. 25-1971

**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 32 90 69

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





## Originalarbeiten/Liste des publications originales

|                                                                                                                                                            | Heft<br>Fasc. | Seite<br>Page |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------|
| AGARWAL N. K./K. P. SRIVASTAVA/M. C. GUPTA: Effect of Solvents on the Spectra of 1,5-Disubstituted 2,4-Dithiobiurets .....                                 | 8             | 269           |
| BILLETER M. A.: Über die Sequenzanalyse an Ribonukleinsäuren .....                                                                                         | 6             | 181           |
| BOSCHETTI A.: Plastidiale DNS und extrachromosomale Vererbung .....                                                                                        | 2             | 47            |
| BREITMAIER E./G. JUNG/W. VOELTER: <sup>13</sup> C-Resonanz von Disacchariden mit Galactoserest .....                                                       | 11            | 362           |
| BRUHIN J./W. JENNY: Darstellung und Charakterisierung der vier isomeren [2.2] (2,5) Pyridinophane .....                                                    | 9             | 308           |
| BRUHIN J./W. JENNY: Hofmann-1,6-Eliminierung in der 2,5-Lutidinreihe .....                                                                                 | 7             | 238           |
| BUHECKER R./P. HAMM/C. H. EUGSTER: Absolute Konfiguration von Xanthophyll (Lutein) .....                                                                   | 6             | 192           |
| BUFFLE J./N. PARTHASARATHY/D. MONNIER: Influence de la constitution du milieu et des conditions opératoires sur la réponse des électrodes sélectives ..... | 7             | 223           |
| COSANDEY M.: Sur la possibilité de relier le spectre de masse à la fragmentation radiolytique par le calcul matriciel .....                                | 6             | 191           |
| COSANDEY M./E. FORTE: Etude d'un amplificateur moléculaire monotherme à charbon et oxyde d'étain .....                                                     | 7             | 234           |
| FELIX P./G. GUT: Reaktionskinetische Untersuchungen der heterogenen Gasphasenoxydation von <i>p</i> -Xylol .....                                           | 12            | 398           |
| FRAADE D. J.: A Look Backward at the "Gestation of a Digital Process Control System" .....                                                                 | 5             | 161           |
| GÄUMANN T.: Probleme der Kopplung Maschine-Rechenautomat .....                                                                                             | 5             | 144           |
| GEESSELS HÉLÈNE/J. HANUISE/R. R. SMOLDERS: Réaction entre les $\alpha$ -tétralones et les halogénures de trichloracétyle .....                             | 2             | 59            |
| GIELEN W.: Chemie und Biochemie der Glykosphingolipide .....                                                                                               | 3             | 81            |
| GOTTSCHALK A.: Die Grundstruktur der Glykoproteine und ihr enzymatischer Abbau .....                                                                       | 3             | 77            |
| GROB C. A.: Vinyl-Kationen .....                                                                                                                           | 3             | 87            |
| GROB E. C./H. PFANDER/U. LEUENBERGER/R. SIGNER: Die Trennung von Carotinoidgemischen durch Gegenstromextraktion .....                                      | 10            | 332           |
| GUNDERMANN K.-D.: Konstitution und Mechanismus bei der Chemilumineszenz zyklischer Diacylhydrazide .....                                                   | 8             | 261           |
| HINDLE E. J./J. V. WHEELOK: Carbohydrates of Bovine $\alpha$ -Lactalbumin Preparations .....                                                               | 6             | 188           |
| HOHL H./G. GEIER: Die Deprotonierung des Ni(II)-Aquoions (Stopped-Flow-Methode) .....                                                                      | 12            | 401           |
| JEFFORD C. W./U. BURGER: Aromatische Übergangszustände und die Reaktivität geometrisch wohldefinierter Moleküle .....                                      | 9             | 297           |
| JOLLÈS P.: Die Evolution von Primärstrukturen .....                                                                                                        | 1             | 1             |
| JØRGENSEN C. K.: Breakdown of the Hybridization Theory and the Ligand Field Problem .....                                                                  | 4             | 109           |
| JØRGENSEN C. K.: Photo-Electron Spectrometry of Inorganic Solids .....                                                                                     | 7             | 213           |
| KAUPP G.: Zweistufige Singulett-Photocycloadditionen .....                                                                                                 | 7             | 230           |
| KROON A. M.: Structure and Function of Mitochondrial Nucleic Acids .....                                                                                   | 4             | 114           |
| LAKHOVA N./W. HÆRDI: Etude de la séparation rapide de traces métalliques sur le verre sodocalcique .....                                                   | 4             | 125           |

|                                                                                                                                                                                                   | Heft<br>Fasc. | Seite<br>Page |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------|
| LEMP R.: Etude du mécanisme cinétique de l'hydrolyse de l'orthophosphate dicalcique dihydraté en hydroxylapatite .....                                                                            | 10            | 317           |
| LÜCKE J./R. E. WINKLER: Einstufige Herstellung von Nitrilen aus Carbonsäuren .....                                                                                                                | 3             | 94            |
| LUDI A./G. RON: The Crystal Structure of CdPd (CN) <sub>6</sub> .....                                                                                                                             | 10            | 333           |
| LÜTHI M.: 25 Jahre <i>Chimia</i> .....                                                                                                                                                            | 12            | 381           |
| MERBACH A./J. C. BÜNZLI: Composés d'addition des halogénures de niobium(V) et de tantale(V):<br>II. Stabilité relative des composés des chlorures avec quelques éthers, sulfures et nitriles..... | 7             | 222           |
| NEUENSCHWANDER M./A. NIEDERHAUSER: Die Umlagerung substituierter Aminoacrylderivate ....                                                                                                          | 4             | 122           |
| NEUENSCHWANDER M./W. K. SCHENK/R. KYBURZ: Synthese von Acetoxy-alkylcycloheptatrienen ..                                                                                                          | 11            | 361           |
| NEUENSCHWANDER M./E. WIEDMER/A. NIEDERHAUSER: Die Reaktion von Inamin-Carbonylverbindungen mit Propionaldehyd und Acetaldehyd .....                                                               | 10            | 334           |
| NICOUD J.-D.: Organisation d'un ordinateur .....                                                                                                                                                  | 5             | 141           |
| PELLETIER M./J. BUFFLE/D. MONNIER: Etude chronopotentiométrique de l'oxydation de quelques amalgames dilués en présence de traces d'oxygène .....                                                 | 2             | 61            |
| PERCY G. C./D. A. THORNTON: Infrared and Proton Magnetic Resonance Spectra of N-Alkyl and N-Aryl Salicylaldimines .....                                                                           | 6             | 194           |
| RABINOWITZ J.: L'évolution chimique prébiologique .....                                                                                                                                           | 2             | 54            |
| REGENASS W.: Simulation als Hilfsmittel bei der Entwicklung chemischer Prozesse.....                                                                                                              | 5             | 154           |
| SCHREIBER J.: Ein Beispiel zur Anwendung der schnellen Flüssigchromatographie in der organischen Synthese .....                                                                                   | 12            | 405           |
| SEIBL J.: Massenspektrometrie als Methode der chemischen Grundlagenforschung.....                                                                                                                 | 1             | 21            |
| SLEDZIEWSKA W./L. PLACHTA/D. VONDERSCHMITT/K. BERNAUER: Azote asymétrique: racémisation et échange de deutérium dans des complexes macrocycliques.....                                            | 10            | 330           |
| SMITH I. C. P.: A Spin Label Study of the Organization and Fluidity of Hydrated Phospholipid Multibilayers—a Model Membrane System.....                                                           | 11            | 349           |
| SPOHN K.-H./E. BREITMAIER: N-heterozyklische Modifikation des 2-Menthen-Systems.....                                                                                                              | 11            | 365           |
| STAEHELIN M.: Transfer-Ribonukleinsäuren .....                                                                                                                                                    | 2             | 41            |
| STAHL D.: Couplage ordinateur – spectromètre de masse.....                                                                                                                                        | 5             | 149           |
| STANOVNIK B./M. TIŠLER: Über einige Ringöffnungsreaktionen von Tetrazolo(1,5-b)pyridinen.....                                                                                                     | 8             | 272           |
| STAUSS U./H. P. HÄRTER/O. SCHINDLER: Photolyse von 9,10-Äthanoanthracen-11-on (I).....                                                                                                            | 4             | 121           |
| STOLL W. G.: Instrumentierung in der Erfassung von Umweltsproblemen .....                                                                                                                         | 12            | 384           |
| TABACCHI R./A. JACOT-GUILLARMOD: A propos de la stabilité et du mécanisme de décomposition des composés tétraorganiques du titane.....                                                            | 10            | 326           |
| TANEJA A. D./K. P. SRIVASTAVA: The Bromometric Determination of Enol Contents of Benzoyl-acetanilide and Acetoacetanilide.....                                                                    | 3             | 92            |
| TURSCHE B./D. DALOZE/M. DUPONT/C. HOOTELE/M. KAISIN/J. M. PASTEELS/D. ZIMMERMANN:<br>Coccinellin, the Defensive Alkaloid of the Beetle <i>Coccinella septempunctata</i> .....                     | 9             | 307           |
| UHLENBRUCK G.: Über Mucoide von Zelloberflächen .....                                                                                                                                             | 1             | 10            |
| VOELTER W./E. BREITMAIER/R. PRICE/G. JUNG: Konformationsanalyse von Pyranosen mit <sup>13</sup> C-Resonanz .....                                                                                  | 5             | 168           |
| VOELTER W./O. OSTER/G. JUNG/E. BREITMAIER: Identifizierung der Verknüpfungsstellen Zucker-Aglykon bei Flavonglykosiden mit Zirkulardichroismus .....                                              | 1             | 26            |
| WIDMER U./G. P. LORENZI: Conformation in Solution of Some Oligomeric Peptides Derived from L-Isoleucine .....                                                                                     | 7             | 236           |
| WINTERFELDT E.: Neuere Aspekte in der Chemie der Indolalkaloide .....                                                                                                                             | 12            | 394           |
| ZELLER E. A./M. HSU/P. K. LI/J. OHLSSON/K. SUBBARAO: On the analysis of oxidative deamination with the help of the Hammett relationship and other linear free energy relationships .....          | 12            | 403           |
| ZIRNGIBL L./TH. WAGNER-JAUREGG/C. W. PARIS/Q. AHMED/E. PRETSCH: Neuartige Addukte aus Maleinimiden und Schiff-Basen durch «dipolare Spiro-Bisaddition».....                                       | 7             | 227           |

# Autorenverzeichnis / Table des auteurs

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

## A

Abeles R.H. V 198  
 Acker L. B 178  
 Aerley J. E. B 295  
 Agarwal N. K. 272  
 Agranoff B. W. B 138  
 Ahmed Q. 229; V 247  
 Akazawa T. B 107  
 Alder R. W. B 426  
 Allinger N. L. B 258  
 Alpert N. L. B 137  
 Amin A. H. B 258  
 Anbar M. B 208  
 Anderegg P. V 369  
 Anders B. B 38  
 Arians E. J. B 258  
 Ashcroft S. J. B 106  
 Attix, B 424  
 Augustynski J. V 407  
 Auterhoff H. B 137  
 Averell P. R. B 424  
 Ayyangar N. R. B 314

## B

Bäbler F. V 243  
 Bachmann P. V 286  
 Baer D. R. B 314  
 Baer H. H. B 139  
 Bailey J. B 314  
 Baker R. B 426  
 Baldas J. B 425  
 Balli H. V 247  
 Banks P. B 135  
 Barbier M. B 107  
 Barriol J. B 209  
 Barrow G. M. B 136  
 Barth H. B 39  
 Bartley W. B 135  
 Batrakov V. V. B 425  
 Bauder A. V 410  
 Baumann N. V 416  
 Becker E. I. B 294, 346  
 Becker R. S. B 137  
 Beech W. F. B 295  
 Bendix H. B 74  
 Bergmeyer H. U. B 135  
 Bergner K.-G. B 178  
 Bernauer K. 332; V 242, 370  
 Bhaskar K. R. B 139  
 Bichat L. B 293  
 Biedrbick K. B 74  
 Bielski B.H.J. B 376  
 Bikales N. M. B 178, 258  
 Billeter M. A. 181; C 204

Biltz H. B 134  
 Birt L. M. B 135  
 Bittar E. E. B 209  
 Blackadder D. A. B 259  
 Blackmer L. L. B 378  
 Bock H. B 179, 210  
 Boer T. J. de, B 139  
 Borchers C. E. B 378  
 Borisov S. N. B 37  
 Boschetti A. 47  
 Bose A. K. B 138  
 Boßhardt H. V 414  
 Bott K. B 38  
 Bourdon J. V 63  
 Bowen T. J. B 210  
 Boyer J. H. B 139  
 Brand J. V 408  
 Brand W. W. B 293  
 Braunstein J. B 426  
 Braus W. B 39  
 Bravo G. A. B 105  
 Breitmaier E. 27, 169, 364, 366;  
 Erratum, 76  
 Bringmann G. B 178, 179  
 Brouyère C. 60  
 Brown J. M. B 426  
 Brown S. B. B 295  
 Brownell, B 424  
 Bruhin J. 240, 310  
 Bruneau C. M. B 295  
 Brunner H. V 284  
 Brunner R. B 106  
 Buchecker R. 194  
 Buchs A. V 414  
 Bucksteg W. B 178  
 Buehler C. A. B 314  
 Bueren H. B 378  
 Buffle J. 62, 227; V 245  
 Bullock A.T. B 135  
 Bunger W. B. B 425  
 Bünzli J.-C. 223; V 245  
 Burger U. 297; V 413  
 Burlingame A. L. B 139  
 Burnett G. M. B 135  
 Burton M. B 376  
 Butenandt A. B 376  
 Buvet R. B 295

## C

Cahoon N. C. B 314  
 Campbell J. A. B 211  
 Čapka M. B 209  
 Capon B. B 136  
 Cattalini L. B 295

Chaffee E. B 295  
 Chambon M. 368  
 Champetier G. B 295  
 Charlton M. B 378  
 Chevreux P. V 416  
 Christen H. R. B 73  
 Christen P. V 410  
 Christian G. D. B 75  
 Circar J. C. B 293  
 Claudel B. B 136  
 Clementi E. B 293  
 Clopath P. V 241  
 Compton R. N. B 376  
 Connolly J. D. B 107  
 Connolly T. F. B 295  
 Cook R. L. B 137  
 Cosandey M. 192, 235; V 250,  
 251, 410  
 Cotton F. A. B 137  
 Crane F. L. B 107  
 Crow D. R. B 380  
 Curran D. J. B 293

## D

Dahler J. S. B 135  
 Dahn H. V 249, 250  
 Daloz D. 308  
 Damaskin B. B. B 425  
 Dane E. B 376  
 D'Ans-Lax B 105  
 Dauban W. G. B 293  
 Daudin R. B 293  
 Dave V. B 293  
 Davies J. B 138  
 Davies M. B 135  
 Dehn J. T. B 376  
 Derivaz J. P. V 407  
 Deyrup, B 295  
 Diderich G. V 250  
 Diemair W. B 178  
 Dirkse T. P. B 315, 376  
 Dirkx I. P. B 139  
 Doak G. O. B 211  
 Dolbier W. R. jr. B 427  
 Dombrowski H. B 179  
 Dreiding A. S. V 245  
 Dunant Y. V 338  
 Duncan A.B.F. B 137  
 Dungan C. H. B 135  
 Dunkelblum E. V 245  
 Dupont M. 308  
 Dürr P. V 369  
 Dyer J. R. B 293

## E

Eberbach W. V 248  
 Edman P. B 294  
 Edwards J. O. B 295  
 Eggli R. V 240  
 Ehrenpreis S. B 258  
 Eichler O. B 39  
 Eisenberg A. B 135  
 Eliel E. L. B 258  
 Elving P. J. B 208, 294, 376,  
 377, 424  
 Engel C. R. V 169  
 Ettre L. S. B 313  
 Eue L. B 74  
 Eugster C. H. 194  
 Evans S. M. V 413

## F

Falbe J. B 38  
 Fallab S. V 366  
 Fehr P. V 243  
 Felder L. V 247  
 Feldmann F. J. B 75  
 Felix P. 400  
 Ferguson J. B 137  
 Ferris J. P. B 293  
 Fessenden R. W. B 376  
 Feuer H. B 139  
 Ficken G. E. B 314  
 Figueras J. B 378  
 Fischer W. B 134  
 Fleischer A. B 376  
 Fodor G. V 282  
 Foerst W. B 38, 209, 293  
 Forte E. 235; V 250  
 Fowden L. B 107  
 Fraade D. J. 161  
 Frank W. H. B 179  
 Freedman L. D. B 211  
 Fresenius W. B 179  
 Freund J. M. B 315  
 Fricke K. B 178  
 Friedman L. B 211  
 Friedrich K. B 293  
 Frost H. J. B 39  
 Frumkin, B 425  
 Furlan M. V 172

## G

Gabrahan P. J. V 341  
 Gait A. J. B 295  
 Gans P. B 424  
 Ganter C. V 246, 418

## VI

Garth Kidd R. B 376  
 Gäumann T. 144  
 Gautier J. A. B 314  
 Gaylord N. G. B 178, 258  
 Gebicki J. M. B 376  
 Geessels Hélène, 60  
 Geier G. 403; V 407  
 Geißer P. V 243  
 Ghisla S. V 413  
 Gielen W. 81  
 Gilber J. C. B 295  
 Gilson T. R. B 75  
 Gish, B 294  
 Giumanini A. G. B 427  
 Glenz O. B 314  
 Gloor J. V 417  
 Goddard M. C. B 378  
 Gordy W. B 137  
 Gottschalk A. 77  
 Gould E. S. B 426  
 Goundry J. H. B 378  
 Griffith J. S. V 197  
 Grigat E. B 38  
 Grillot G. F. B 427  
 Grob C. A. 87  
 Grob E. C. 333  
 Grob K. V 367  
 Großmann H. B 378  
 Grundnes J. B 293  
 Grüneberg G. B 38  
 Grünwald H. B 209, 293  
 Gull P. V 418  
 Gundermann K.-D. 261  
 Güntert B. V 242  
 Günthard H. H. V 130, 410  
 Gupta M. C. 272  
 Gut G. 400  
 Gutmann V. B 377

## H

Haase R. B 74  
 Haberer K. B 178, 179  
 Hærdi W. 127; V 244, 408  
 Hafner K. V 128  
 Hahn F. E. B 138  
 Hall T. N. B 139  
 Hamer W. J. B 315  
 Hamm P. 194  
 Hammett, B 295  
 Hancock E. G. B 295  
 Hansen H. J. B 427  
 Hanuise J. 60  
 Harder V. V 242  
 Hart E. J. B 208  
 Härter H. P. 122  
 Hartzler H. D. B 293  
 Hatch M. D. B 107  
 Havsteen B. H. V 28  
 Hazzard B. J. B 427  
 Heckl B. V 242  
 Hediger H. J. B 379  
 Heilbronner E. B 179, 210

Heimann W. B 178  
 Heimbach P. B 293  
 Heimgartner H. V 417  
 Heine H. W. B 427  
 Heise G. W. B 314  
 Heller A. B 179  
 Hellerbach J. V 247  
 Hellmann H. B 38  
 Hemmerich P. V 413  
 Hendra P. J. B 75  
 Hengge E. B 377  
 Henglein A. V 280  
 Herout V. B 107  
 Hesse M. V 251, 414  
 Heyne W. B 39  
 Hilgetag G. B 138  
 Hindle E. J. 190  
 Hine, B 424  
 Hoesch L. V 245  
 Hoffman D. K. B 135  
 Hoffmann, B 426  
 Hohl H. 403; V 407  
 Holde van, B 294  
 Holldorf A. W. B 135  
 Hollenstein H. V 409  
 Holtschmidt H. B 38  
 Holtz D. B 377  
 Hommel G. B 39  
 Hootele C. 308  
 Hoppe K. B 74  
 Hossenlopp M. B 314  
 Höver H. B 74  
 Hsu M. 405; V 412  
 Huebner R. H. B 376  
 Hulme A. C. B 107  
 Husmann W. B 179  
 Huyser E. S. B 259, 378

## I

Irgolic K. J. B 346  
 Ives D. J. G. B 38

## J

Jacot-Guillarmod A. 326  
 Jefford C. W. 297; V 413  
 Jeger O. V 418  
 Jenny W. 240, 310  
 Jollès P. 1  
 Jones P. B 295  
 Jones R. A. B 134  
 Jordan P. B 209  
 Jørgensen C. K. 109, 213; B 137; V 241  
 Jorgenson Margaret J. B 293  
 Jucker E. B 258  
 Jung G. 27, 169, 364; Erratum, 76

## K

Kaisin M. 308  
 Kalvoda J. V 248  
 Känzig H. V 251, 253  
 Kaplan L. A. B 139

Kaptein R. V 98  
 Karchmer J. H. B 38  
 Karpf M. V 245  
 Kaufmann H. B 426; V 248  
 Kaupp G. 234; V 248  
 Keiser W. E. B 137  
 Kellogg R. M. B 378  
 Kelly F. K. B 378  
 Kevan L. B 378  
 Kiermeier F. B 178  
 Kirk-Othmer, B 135, 295  
 Klaboe P. B 293  
 Kleinzeller A. B 294  
 Klemm W. B 134  
 Knabe J. B 137  
 Knox J. H. B 427  
 Kölbel H. B 138  
 Kolditz L. B 106  
 Kollin G. B 106  
 Kolthoff I. M. B 208, 294, 376, 377, 424  
 Kratky O. V 96  
 Kreider E. M. B 293  
 Krell E. B 74  
 Krichevski, B 295  
 Krogmann D. W. B 377  
 Kroon A. M. 114  
 Kühle E. B 38  
 Kühmstedt H. B 210  
 Künne H. B 74  
 Kustin K. B 295  
 Kyburz R. 362

## L

Labhart H. V 253  
 Lahmann E. B 179  
 Lakhous N. 127; V 244  
 Lander J. J. B 376  
 Landry J.-C. V 408  
 Larson H. O. B 139  
 Laulicht I. B 426  
 Law H. D. B 259  
 Leathard D. A. B 134  
 Lederer E. B 138  
 Lehn J. M. V 64  
 Lemaire B. 60  
 Lemal D. M. B 211  
 Lemp R. 317  
 Lepley A. R. B 427  
 Leuenberger U. 333  
 Li P. K. 405; V 412  
 Linèt O. B 258  
 Linn W. J. B 293  
 Lipman F. B 426  
 Lippard S. J. B 137  
 Liwischitz Y. B 106  
 Lorenz A. V 252  
 Lorenzi G. P. 238  
 Louzos T. V. B 315  
 Loyd R. J. B 378  
 Lücke J. 94  
 Lüdemann D. B 178, 179

Ludi A. 334  
 Ludwig W. V 240  
 Lukevits E. Y. B 37  
 Lukos, B 295  
 Lüthi M. 383  
 Lux H. B 38  
 Lwowski W. B 211

## M

Machek G. B 106  
 Magee J. L. B 376  
 Magnus G. B 39  
 Maire J. C. B 107  
 Makarova L. G. B 294, 346  
 Malangeau P. B 314  
 Malherbe R. V 249  
 Mamantov G. B 426  
 Mandel H. G. B 138  
 Manhas M. S. B 138  
 Mann F. G. B 209  
 Mapson L. W. B 107  
 Mark H. F. B 178, 258  
 Märki E. B 179  
 Märky M. V 248  
 Martin H. D. V 419  
 Mason S. F. B 106; V 197  
 Masson A. V 252  
 Matsen, B 137  
 Maurer H. R. B 379  
 Mayor C. V 250  
 McClure W. R. V 370  
 McDonald R. N. B 427  
 McKenzie H. A. B 424  
 McKillop A. B 39  
 Meier H. B 314  
 Meier J. V 410  
 Melby L. R. B 293  
 Menges G. B 211  
 Merbach A. 223; V 245  
 Meyerhof O. B 426  
 Meyers A. I. B 293  
 Milhaud C. V 63  
 Minkin V. I. B 427  
 Mioque M. B 314  
 Moerdritzer K. B 346  
 Mohler W. B 209  
 Mole T. B 294  
 Möller G. V 29  
 Monnier D. 62, 227; V 245, 408  
 Monnier R. V 407, 415  
 Mooney E. F. B 135  
 Morgan J. J. B 139  
 Morrison H. A. B 139  
 Mortimer C. T. B 106  
 Mrgudich J. N. B 315  
 Mulay L. N. B 376  
 Mühlethaler B. V 94  
 Müller P. V 245  
 Müller W. B 178  
 Munk M. E. B 427  
 Münster A. B 293  
 Münzel K. B 258

## N

Nachtigall D. B 424  
 Näf F. V 416  
 Naranjo J. V 251  
 Narita K. B 294  
 Nassenstein H. V 100  
 Nebe W. B 40  
 Neckers D. C. B 378  
 Nedderman R. M. B 259  
 Needleman S. B. B 294  
 Néel J. B 295  
 Némethy G. V 64  
 Neuenschwander M. 124, 336, 362; V 65  
 Neufangk, B 314  
 Nicoud J.-D. 141  
 Niederhauser A. 124, 336  
 Nielsen A.T. B 139  
 Nöring F. B 178  
 North A. M. B 135  
 Null H. R. B 377

## O

Oehler K. E. B 178  
 Ohlsson J. 405; V 412  
 Olah G. A. B 211; V 275  
 Ornaf, B 295  
 Osipov O. A. B 427  
 Osman-Ismail F. V 369  
 Oster O. 27; Erratum, 76  
 Oswald H. R. V 243  
 Overton K. H. B 107

## P

Paetzold P.-I. V 99  
 Paris C. W. 229; V 247  
 Parthasarathy N. 227; V 245  
 Pasteels J. M. 308  
 Patai S. B 139, 293  
 Pearson D. E. B 314  
 Pellerin F. B 314  
 Pelletier M. 62  
 Percy G. C. 196  
 Perrin C. L. B 211  
 Peter M. G. V 411  
 Petrii O. A. B 425  
 Pfander U. 333  
 Phillips L. F. B 378  
 Pieper E. C. V 369  
 Pillai P. M. B 427  
 Pinar M. V 251  
 Pinchas S. B 426  
 Pine S. H. B 293  
 Piozzi F. V 30  
 Platcha L. 332  
 Polonsky J. B 107  
 Poranski C. F. jr. B 133  
 Porter Q. N. B 425  
 Portmann R. E. V 246  
 Poutsma M. L. B 378  
 Prabucki A. L. V 369

Prausnitz J. B 377  
 Pretsch E. 229; V 247  
 Prettre M. B 136  
 Price R. 169; B 106  
 Prinzbach H. V 419  
 Pütter R. B 38

## Q

Quentin K. E. B 179  
 Quintin M. B 210

## R

Rabinowitz J. 54  
 Rabinowitz M. B 293  
 Raffauf R. F. B 39  
 Ranalder U. B. V 251  
 Rao C.N.R. B 139  
 Rappoport T. B 293  
 Rees C. W. B 136  
 Regenaß W. 154  
 Regitz M. B 38  
 Reinhold L. B 106  
 Reinmann R. V 243  
 Reploh H. B 179  
 Reynolds W. L. B 137  
 Rice O. K. B 137  
 Richter R. B 38  
 Riddick J. A. B 425  
 Riediger B. B 313  
 Rivail J. L. B 209  
 Roberts R. B 315  
 Roberts R. M. B 295  
 Robertson A.J.B. B 259  
 Rochester C. H. B 295  
 Rodewald L. B. B 295  
 Roesch, B 424  
 Rommel O. B 39  
 Ron G. 334  
 Rossiter W. B. B 378  
 Rothen A. V 411  
 Rowe A. J. B 210  
 Ruben S. B 315  
 Rücker G. B 258  
 Rys P. B 209

## S

Salzer A. V 410  
 Sauet J. V 129  
 Sawicki E. B 294  
 Sayigh A.A.R. B 38  
 Schaefer F. C. B 293  
 Schäfer K. B 105  
 Schaffner K. V 417  
 Schenk W. K. 362  
 Schindler O. 122  
 Schirmer W. B 74  
 Schlatter C. V 411  
 Schlosser M. V 171  
 Schmalzried H. V 420  
 Schmid E. V 419  
 Schmid H. V 251

Schneider W. V 242  
 Schönert H. B 74  
 Schormüller J. B 178  
 Schreiber J. 407; V 416  
 Schuler R. H. B 376  
 Schulte K. E. B 258  
 Schulze J. B 138  
 Schumacher E. A. B 315  
 Schwartz E. P. B 315  
 Scoffone E. B 294  
 Scott, B 137  
 Scott N. S. B 138  
 Seidl J. 21  
 Seyferth D. B 211  
 Shapiro D. B 138  
 Sheehan, B 138  
 Sheppard W. A. B 293  
 Shur V. B. B 294  
 Shurlock B. C. B 134  
 Sidgia S. B 293  
 Siganek E. B 293  
 Signer R. 333  
 Sigwalt P. B 295  
 Simonsen D. R. B 378  
 Singy G. A. V 414  
 Skrabal P. V 246  
 Slack C. R. B 107  
 Sledziewska E. 332  
 Smillie R. M. B 138  
 Smith D. E. B 378  
 Smith G. G. B 378  
 Smith G. P. B 426  
 Smith I.C.P. 349  
 Smolders R. R. 60  
 Snell F. D. B 313  
 Solms J. V 369  
 Souci S. W. B 178  
 Spindler W. C. B 315  
 Spohn K.-H. 366  
 Springer G. F. B 294  
 Srivastava K. P. 93, 272  
 Staehelin M. 41  
 Stahl D. 149  
 Stählin W. V 243  
 Standen A. B 135, 294  
 Stanovnik B. 273  
 Starr M. S. B 258  
 Stauß U. 122  
 Stead C. V. B 106  
 Stevens C. L. B 427  
 Stoll W. G. 384  
 Straley J. M. B 106  
 Strahlmann B. V 368  
 Straub, B 210  
 Streitwieser A. B 377, 378  
 Streuli C. A. B 424  
 Stross F. H. B 377  
 Stumm W. B 139; V 281  
 SubbaRao K. 405; V 412  
 Sugget A. B 295  
 Suhr H. V 66  
 Swinehart J. B 295  
 Sykes A. G. B 295; V 279

Synowietz C. B 105  
 Szente A. V 247  
 Szymanski H. A. B 137

## T

Tabacchi R. 326  
 Taft R.W. B 377, 378  
 Taneja A. D. 93  
 Tanner H. V 369  
 Tauscher L. V 413  
 Taylor E. C. B 39, 209, 425  
 Taylor K. G. B 427  
 Tedder J. M. B 106  
 Thaler W. A. B 378  
 Thiery P. B 378  
 Thomas A. F. V 287  
 Thornton D. A. 196  
 Thyagarajan B. S. B 107, 427  
 Tilak B. D. B 314  
 Timmons C. J. B 209  
 Tišler M. 273  
 Tissot P. V 415  
 Tochilin, B 424  
 Trautmüller R. B 293  
 Trosset Danièle, V 416  
 Truce W. E. B 293  
 Trupke J. B 105  
 Truttwin H. B 379  
 Tsutsui M. B 294, 346, 376  
 Turner E. B 295  
 Tursch B. 308

## U

Uhlenbruck G. 10  
 Ulrich H. B 38  
 Ulrich L. V 417  
 Umland F. B 379  
 Urbanski T. B 139  
 Urbas L. B 139  
 Uvarov E. B. B 425

## V

Van Etten R. L. B 139  
 Van Wazer J. R. B 135  
 Venkataraman K. B 106, 314  
 Venulet J. B 139  
 Viehe H. G. V 286  
 Vielstich W. B 38  
 Vierfond J.-M. B 314  
 Vieweg R. B 74  
 Vinal G. B 314  
 Voelter W. 27, 169, 364; Erratum, 76  
 Volpin M. E. B 294  
 Vonderschmitt D. 332; V 242  
 Voronkov M. G. B 37  
 Vorozhtsov N. N. jr. B 106

## W

Waegell B. B 107  
 Wagner G. B 210

## VIII

- Wagner-Jauregg T. 229; V 247  
 Wagnière G. H. B 139  
 Wallenfels K. B 293  
 Wallwork J. C. B 107  
 Walser A. V 247  
 Warburg O. B 426  
 Warnhoff E. W. B 293  
 Wasserman E. B 378  
 Weaver W. W. B 139  
 Weber E. B 39  
 Webster O. W. B 293  
 Weedon B. C. L. V 283  
 Wegler R. B 74  
 Wehrli H. V 418  
 Weil J. A. B 295  
 Weiss F. T. B 208  
 Weissberger A. B 137, 209, 378, 425  
 Wendt H. V 96  
 Wentrup C. V 250  
 Werner H. V 242, 410  
 West G. B. B 258  
 West W. B 137  
 Weygand C. B 138  
 Wheelock J. V. 190  
 Whitaker J. R. B 379  
 White W. N. B 427  
 Wichtl M. B 377  
 Wicker K. V 418  
 Widmer U. 238  
 Wiedmer E. 336  
 Wieland T. V 66  
 Wigger N. V 418  
 Wilczek K. V 250  
 Wild U. P. V 251, 253  
 Wille F. B 376  
 Williams L. A. B 314  
 Winefordner J. D. B 426  
 Wingrove A. S. B 295  
 Winkler R. E. 94  
 Wins Annie, 60  
 Winterfeldt E. 394; B 38  
 Winzer G. V 277  
 Witkop B. V 288  
 Wittmann H. G. B 294  
 Woese C. R. B 138  
 Woggon W. D. V 411  
 Wojnarowski W. V 413  
 Wolf F. J. B 379  
 Woodward, B 138, 426  
 Wright G. F. B 139  
 Wüthrich K. V 252  
 Wyckoff R. W. G. B 136  
 Wyler H. V 416  
 Wyrsh D. V 253  
**Y**  
 Yeager E. B. B 315  
**Z**  
 Zachau H. G. V 31  
 Zahler P. V 280  
 Zander M. B 106  
 Zelesky A. v. V 241, 243  
 Zeller E. A. 405; V 412  
 Zhdanov Y. A. B 427  
 Ziechmann W. B 425  
 Zimmermann D. 308  
 Zingaro R. A. B 346  
 Zirngibl L. 229; V 247  
 Zobrist J. V 242  
 Zollinger H. B 209; V 246  
 Zumbach G. B 38  
 Zwahlen W. V 418  
 Zweig G. B 379

# Sachverzeichnis / Table de matières

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

## A

- ABEGG H. 240, 310  
 ABELES R.H. N 131, 173  
 Abfallbeseitigung, Internationales Referenzzentrum für –, N 70  
 Abgas, Abfall; Wasser, –, N 70  
 Absatz in der chemischen Industrie, Der –, B 138  
 Absolute Configuration of Carotenoids, V 283  
 Absolute Konfiguration von Xanthophyll (Lutein), 192  
 absorption appliquée, Spectroscopie d' – aux composés organiques, B 293  
 Absorption polarer Flüssigkeiten im fernen Infrarot, Über die –, V 409  
 Absorption Spectroscopy, Atomic –, B 75  
 Abwasserbiologischer Herbstkurs 1971, in München, 4. bis 8. Oktober, N 102  
 – Einführungskurs, 6. bis 10. März 1972, N 373  
 Abwasserreinigung und Gewässerschutz; Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, –, C 130, 310; N 70; V 281  
 Academic Press, New York, N 103  
 Accademia dei Lincei, Rom, C 310  
 Acetaldehyd, Die Reaktion von Inamin-Carbonylverbindungen mit Propionaldehyd und –, 334  
 Acetoacetanilide, The Bromometric Determination of Enol Contents of Benzoylacetanilide and –, 92  
 Acetoxy-alkyl-cycloheptatrienen, Synthese von –, 361  
 Acetylenes, Allenes and Cumulenes; International Symposium on –, in Nottingham (Großbritannien), 5. bis 8. Juli 1971, N 69  
 Acetylenketonen, Zyklisierungsreaktionen von –, V 248  
 Achema 1970 (16. Ausstellungstagung für chemisches Apparatewesen), in Frankfurt am Main, 17. bis 24. Juni, M 35; N 70, 205, 255  
 Acidity Functions, B 296  
 action; Auto-association, scission et – du DDVP sur l'oxydation perborique de l'indole, V 250  
 Actualités de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique, 20<sup>e</sup> série, B 314  
 Actualités scientifiques et industrielles, 1338, B 138  
 Adenylsäure; Eine Schlüsselverbindung bei der Steuerung und Kontrolle der Hormone: die zyklische –, C 371  
 Adhesives, Sealants and Surface Coatings Industries, Symposium in Brüssel, 24. und 25. März 1971, N 33  
 Adsorption of Organic Compounds on Electrodes, B 425  
 Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation, Vol. 8: Topics in Organic Mass Spectrometry, B 139  
 Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation, vol. 9, B 426  
 Advances in Molten Salt Chemistry, Vol. 1, B 426  
 Advances in Organic Chemistry: Methods and Results, Vol. 7: The Chemistry of Cyclic Enaminonitriles and *o*-Aminonitriles, B 39  
 Advances in Radiation Chemistry, Vol. 2, B 376  
 AEBI M.F. C 290  
 AEI Scientific Apparatus Limited, Oetwil am See, 347  
 Aerosolkongreß; 8. Internationaler –, in Amsterdam, 12. bis 14. Oktober 1971, N 102  
 aflatoxines, Problèmes analytiques posés par la recherche et le dosage des –, V 368  
 Agfa, Wolfen, C 253  
 Agfa-Gevaert AG, Leverkusen, wissenschaftliches Laboratorium, N 372  
 Agricultural Research Council of Great Britain, 190  
 Agrotechnologen-Vereinigung, N 255  
 AGU (Arbeitsgemeinschaft für Umwelt), N 103  
 – Studenten-Ring, N 103  
 Akademikergemeinschaft Ciba-Geigy, N 373  
 Aktivierung, Sauerstoff-Fixierung und Sauerstoff –, V 366  
 Aktivität, Optische – am asymmetrischen Übergangsmetallatom, V 284  
 Aktivität; Optical –: Electronic Principles and Stereochemical Applications, V 197  
 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; High Temperature Redox Reactions, Optical and ESR Spectra and Oxidation States of Transition Metal Ions in –, V 130  
 ALAIS C. C 343  
 alcalins; Propriétés redox de nitrates – fondus: étude électrochimique, V 407  
 Alginetin, Bildung von 5-Methyl-4-hydroxy-3-furanon und – aus Pentosen und Vitamin C, V 369  
 Alkaloid; Coccinellin, the Defensive – of the Beetle *Coccinella septempunctata*, 307  
 Alkaloid-Containing Plants, A Handbook of Alkaloids and –, B 39  
 Alkaloide aus *Pleiocarpa talbotii*, Über die –, V 251  
 Alkaloids and Alkaloid-Containing Plants, A Handbook of –, B 39  
 Alkane; Das massenspektrometrische Fragmentierungsverhalten polyfunktioneller –: Spermidin, V 414  
 Alkanen, Neuartige massenspektrometrische Zerfallsreaktionen bei  $\alpha,\omega$ -disubstituierten –, V 251  
 N-Alkyl and N-Aryl Salicylaldimines, Infrared and Proton Magnetic Resonance Spectra of –, 194  
 Alkylhalogeniden, Darstellung von – mit Hilfe von Carbodiimidiumhalogeniden, V 418  
 alkylsubstituierter 1,2-Dihydronaphthaline, Zur Photochemie –, V 417  
 ALLEMANN, N 132  
 Allgemeine und anorganische Chemie, B 377  
*o*-Allylphenol-Cumaran-Umlagerung, Eine neue thermische –, V 419  
 Almquist & Wiksell, Verlag –, Stockholm, N 311  
 Altertümern aus Metall, Konservierungsprobleme bei korrodierten –, V 94  
 Alusuisse, C 204  
 amalgames dilués en présence de traces d'oxygène, Etude chronopotentiométrique de l'oxydation de quelques –, 61  
 American Chemical Society, N 103  
 American Institute of Chemical Engineers, N 103  
 American National Standard Institute, N 71  
 American Society for Testing and Materials (ASTM), N 255  
 American Vacuum Society, N 103  
 Amerikanisch-Schweizerische Stiftung für wissenschaftlichen Austausch, C 421  
 amin acids, Analysis of –, 108  
 Amine Alkylation; On the Mechanism and Stereochemistry of –, N-Oxidation, of N-Cyanation and of Related Reactions, V 282  
 Amine, Kondensierte *v*-Triazole durch Diazogruppenübertragung auf aromatische und heteroaromatische –, V 247  
 Aminoacrylderivate, Die Umlagerung substituierter –, 122  
*o*-Aminonitriles, The Chemistry of Cyclic Enaminonitriles and –, B 39  
 AMMANN H. 382  
 amplificateur moléculaire monotherme à charbon et oxyde d'étain, Etude d'un –, 234; V 250

# X

- Amt für Umweltschutz, C 290
- Analyse, Der Weg zur Ultrasparen- – mittels Kapillar-Gaschromatographie und Massenspektrometrie, V 367
- Analyse, Methoden der enzymatischen –, B 135
- Analyse, Die pharmakognostisch-chemische –, B 377
- Analysis of amino acids, 108
- Analysis; Encyclopedia of Industrial Chemical –, Vol. 10, B 313
- analysis of oxidative deamination with the help of the HAMMETT relationship and other linear free energy relationships, On the –, 403; V 412
- Analysis; Photometric Organic –, Part 1, B 294
- Analysis, Spectrochemical Methods of –, B 426
- Analytical Chemistry, New Data Systems for –, 347
- Analytical Chemistry and Instrumentation; Advances in –, Vol. 8, B 139
- Analytical Chemistry of Nitrogen and its Compounds, Part 1, B 424
- Analytical Chemistry of Sulfur and its Compounds; The –, Part I, B 38
- Analytical Chemistry, Treatise on –, B 377
- Analytical Methods in the Nuclear Fuel Cycle; Tagung –, in Wien, 29. November bis 3. Dezember 1971, N 344
- Analytik anorganischer Spurenstoffe im Wasser; Tagung in Essen 28. und 29. September 1971, N 69
- Analytik; Tagung «Biochemische –», in München, 25. bis 28. April 1972, N 71, 206
- analytiques, Problèmes – posés par la recherche et le dosage des aflatoxines, V 368
- analytische und angewandte Chemie, Schweizerische Gesellschaft für –, M 35; N 71; V 367
- Analytische Chemie, Fachgruppe –, N 69, 373
- Analytische Interferometrie, C 40
- analytischen Chemie, Die Anfänge der – in der Schweiz, V 368
- ANDEREGG G. 196
- ANDRÉ M. C 310
- ANDRÉ M. Y. C 102
- Angeregte Vibrationszustände im Rotationsspektrum von Azulene, V 410
- Anilin-Umlagerung, Dienimin-, V 250
- ANLIKER M. C 204, 254, 343
- Annulen, Über ein homoaromatisches Hexaaza [14] –, V 246
- Anorganikum, Lehr- und Praktikumsbuch der anorganischen Chemie, B 106
- Anorganisch-chemische Experimentierkunst, B 38
- Anorganische Chemie, Experimentelle Einführung in die –, B 134
- anorganischen Chemie, Richtsätze für die Nomenklatur der –, N 175
- anorganischen Chemie; Seminar über Reaktionsmechanismen in der –, in Les Rasses (Waadt), 19. bis 25. September 1971, V 370
- Anstrichstoffe und Druckfarben; Fortschritt und Entwicklung in der Produktion, Charakterisierung und Anwendung der –, N 70
- Anstrichstoffe und Pigmente; Tagung der Fachgruppe – in Rottach-Egern, 28. April bis 2. Mai 1971, N 69
- Antibiotika; Die –, Band III: Die kleinen Antibiotika, B 106
- Antimony and Bismuth; The Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, –, B 209
- Antimony and Bismuth; Organometallic Compounds of Arsenic, –, B 211
- Anwendung der Computer in der Chemie, Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, in Lausanne, 6. Februar 1971, 141, 144, 149, 154; M 36, 256
- Anwendung der schnellen Flüssigchromatographie in der organischen Synthese, Ein Beispiel zur –, 405; V 416
- Apotheker-Verein, Schweizerischer –, C 371; N 290
- Apparatebau, Fragen des chemischen – und der Technischen Chemie, N 422
- Aquatic Chemistry, an Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters, B 139
- Aquoions, Die Deprotonierung des Ni (II) – (Stopped-Flow-Methode), 401; V 407
- Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoffindustrie, N 33
- Arbeitsgemeinschaft Halbleiter, N 34
- Arbeitsgemeinschaft der Schweizerischen Kunststoffindustrie, N 344
- Arbeitsgestaltung, Physiologische –, C 31
- Arbeitsmethoden und Apparate, Energetische, thermische und mechanische –, B 379
- Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin; Kongreß und Ausstellung in Düsseldorf, 10. bis 13. November 1971, N 174
- ARDJOMAND S. V 411
- ARENS J. F. N 69
- Argentina, Asociacion – de Farmacologia y Terapeutica Experimental, C 420
- ARIGONI D. C 310; N 372
- ARNDT W. R. M 176, 275
- Aromastoffen, Über die Bildung von Einschlußverbindungen der Kartoffelstärke mit –, V 369
- Aromatic Carbenes and Nitrenes, Rearrangements of –, V 250
- Aromatische Übergangszustände und die Reaktivität geometrisch wohldefinierter Moleküle, 297
- aromatischen Kohlenwasserstoffen, Triplet-Triplett-Spektren von –, V 251
- Arsenic, Antimony and Bismuth; The Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, –, B 209
- Arsenic, Antimony and Bismuth; Organometallic Compounds of –, B 211
- Art 71, 2. Internationale Kunstmesse, in Basel, 24. bis 29. Juni 1971, N 33
- Arx P. von, N 102
- Paul-von-Arx-Erfinderpreise, N 102
- Arzneimittelsubstanzen, Richtlinien über die Reinheit chemisch einheitlicher –, N 70
- Asociacion Argentina de Farmacologia y Terapeutica Experimental, C 420
- Association Suisse pour l'Essai des Matériaux, N 373
- ASTM-Katalog, N 255
- asymmetrischen Übergangsmetallatom, Optische Aktivität am –, V 284
- 9,10-Äthanoanthracen-11-on (I), Photolyse von –, 121
- Atome für den Frieden, 4. Konferenz und Ausstellung in Genf, 6. bis 16. September 1971, N 33
- Atome und Moleküle; Aufbau und Eigenschaften der Kerne, –, B 136
- Atomen und Molekeln, Eigenschaften von –, B 105
- Atomenergie, Eidgenössische Kommission für –, C 102
- Atomenergie-Organisation, Internationale – (IAEO), N 344
- Atomenergie, Schweizerische Vereinigung für –, C 290; M 176, 274; N 344
- Atomic Absorption Spectroscopy, B 75
- Atomic Energy Agency, International –, (IAEA) Wien, N 344
- Atomic Energy Commission, United States –, N 174
- Atomkraftwerk Beznau, C 343
- ATR-Infrarot-Spektroskopie, Stationäre und kinetische Untersuchungen an biologischen Membranen mit –, V 413
- AUERBACH H. T. C 372
- Aufbau und Eigenschaften der Kerne, Atome und Moleküle, B 136
- Aufklärung komplexer Reaktionsmechanismen durch Pulsradiolyse, V 280
- Aufnahme von Spektren kurzlebiger Molekülzustände, Ein computergesteuerter Spektrograph zur –, V 253
- Ausbildung von Kautschuktechnikern in der Schweiz, N 206
- Austausch, Amerikanisch-Schweizerische Stiftung für wissenschaftlichen –, C 421
- Auto-association, scission et action du 0,0-diméthyle-2,2-dichlorovinylphosphate (DDVP) sur l'oxydation perborique de l'indole, V 250
- Automatic and Control, Computers in Chemical Research, B 378
- Automatic Control; International Federation on – (IFAC), N 311



- Automatik, Schweizerische Gesellschaft für –, M 175, 176, 274, 275
- Automation thermoanalytischer Verfahren, V 342
- Autoreferate, 381
- Azaanaloga der Paracyclophane, 1. Mitteilung, 238; 2. Mitteilung, 308
- Azabicyclononan- und Azatricyclodecan-Reihe, Untersuchungen in der –, V 246
- Azo-Addukte, Nitren-, V 245
- Azodicarbonsäure-diester, Gruppenübertragungen auf –, V 419
- Azote asymétrique: racémisation et échange de deutérium dans des complexes macrocycliques, 330
- Azoverbindungen in saurer Lösung, Zum Mechanismus der reduktiven Spaltung von –, V 419
- Azulen, Angeregte Vibrationszustände im Rotationszentrum von –, V 410
- B**
- B<sub>12</sub> Coenzyme, Studies in the Mechanism of Action of –, V 198
- BACHMANN, N 173
- BAERTSCH F. N 68
- BAGGIOLINI M. C 420
- BALDINGER E. C 32
- BALDINGER F. C 290
- BALLI H. C 173
- BALSENC LUCETTE, 222
- BARELL E. C. C 371
- BARTELS H. M 175, 274
- Basler Chemische Gesellschaft, 261; N 32, 68, 131, 173, 372, 421; V 28, 96, 97, 275
- Basler chemische Industrie, 383; Entstehung und Entwicklung eines Berufes, B 209
- Batelle Institute, Carouge-Genève, C 102; N 174
- Batteries, Zinc-Silver Oxide –, B 376
- Battery; The Primary –, Vol. 1, B 314
- Bauindustrie, Isotopenanwendung in der –, N 344
- BAUKNECHT K. C 67
- BAUMANN B. V 416
- BAUMANN E. C 31, 130
6. Baumaschinenmesse VSBM, in Basel, 13. bis 21. Februar 1971, N 33
- Bayer AG, Farbenfabriken, Leverkusen, N 32, 69; V 100
- Abteilung für Angewandte Physik, V 100
- Bayerische Biologische Versuchsanstalt, Demoll-Hofer-Institut, München, N 102, 373
- BBC-Forschungszentrum, Dättwil/Baden, 108; N 372, 421
- Beckman, 227
- Beetle *Coccinella septempunctata*; Coccinellin, the Defensive Alkaloid of the –, 307
- BEETS M.G.J. N 374
- Behandlung von Festkörperreaktionen, Fortschritte in der quantitativen –, V 420
- BEHRENS D. N 204
- Beispiel zur Anwendung der schnellen Flüssigchromatographie in der organischen Synthese, Ein –, 405; V 416
- Beitrag zur Biosynthese des Cantharidins, Ein –, V 411
- Beiträge zur Verfahrenstechnik, Band 9: Fortschritte in der Destillation, Rektifikation und Extraktion, B 74
- Belgische Chemische Gesellschaft, C 289; N 69
- Bella Centret, Kopenhagen, N 131
- BELLUCO U. V 370
- Marcel-Benoist-Preis 1970 für die Förderung wissenschaftlicher Forschung, C 420
- 1942, C 68
- Benzaldehyden, über die Photoisomerisierung von *o*-substituierten –, V 418
- Benzene Derivatives; The Structure of –, Part 1, B 136
- Benzocyclenol-Reihe, Chromsäure-Oxydation in der –, V 245
- Benzoylacetanilide and Acetoacetanilide, The Bromometric Determination of Enol Contents of –, 92
- Beratungskommission für industrielle Strahlennutzung, N 344
- BERG W.F. N 254
- BERNADOTTE, Graf, N 131
- BERNAUER K. N 32
- Berner Chemische Gesellschaft, N 32, 68, 131, 173, 204, 344, 372, 421; V 65, 198, 278, 280
- BERTHOUS H. 222
- Beugung und Holographie mit Oberflächenwellen («Subwellen»); Interferenz, –, V 100
- Beuth Vertrieb GmbH, Berlin/Köln, N 344
- BICKEL M. C 420
- Bicyclo (3.2.1)-octène, La réactivité des dérivés chlorés du –, V 246
- BIDAULT J. N 70
- BIEDERMANN K. N 372
- BIERENS DE HAAN J. M 175, 274
- BIERI H. C 130
- Bildung von Einschlußverbindungen der Kartoffelstärke mit Aromastoffen, Über die –, V 369
- Bildung von 5-Methyl-4-hydroxy-3-furanon und Alginetin aus Pentosen und Vitamin C, V 369
- Bildung und des Zerfalls von Isopolybasen, Kinetik der –, V 97
- BILLETER M.A. C 204
- bimolekularen Desaktivierung von Triplettzuständen in Lösung, Zur –, V 253
- Binding, Electronic Structure and Chemical –, B 137
- Bindungsgleichgewichten, Statistische Thermodynamik von – an Makromolekülen, V 64
- Robert-Bing-Preis, C 130
- Binuclear Cobalt (III) Complexes, Cobalt (II)-Oxygen Carriers and –, V 278
- Biochemical Societies, Federation of European –, N 174
- Biochemie, eine Einführung für Mediziner, B 135
- Biochemie der Glykosphingolipide, Chemie und –, 81
- Biochemie, Internationales Symposium «Chromatographie in der Klinischen –» N 422
- Biochemie der Lipide; 15. Internationale Konferenz über die –, in Den Haag, 28. August bis 1. September 1972, N 311
- Biochemie und Medizin, Der Organische Chemiker als Wegbereiter der –, V 288
- Biochemie, Schweizerische Gesellschaft für –, N 131
- Biochemiekongress; 8. Internationaler –, in Interlaken, Luzern und Montreux, 3. bis 9. September 1970, N 131
- Biochemische Analytik, Preis –, N 71, 206
- Biochemische Analytik 72; Veranstaltung – in München, 25. bis 28. April 1972, N 373
- Biochemische Vereinigung Bern, V 172, 341, 370
- Biochemist, Wanderings of a –, B 426
- Biochemistry, Separation Methods in Organic Chemistry and –, B 379
- Biochimie, Union internationale de –, N 71
- Biological Sciences, International Union of –, N 205
- biological systems, The role of the transition elements in –, V 197
- Biologie, Union der Schweizerischen Gesellschaften für experimentelle –, V 204
- Biologie in unserer Zeit*, N 175
- Biologique, Société de Chimie –, N 255
- biologischen Membranen, Stationäre und kinetische Untersuchungen an – mit ATR-Infrarot-Spektroskopie, V 413
- Biology; Progress in Molecular and Subcellular –, Vol. 1, B 138
- Biopolymere; Internationales Symposium über – des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, in Bern, 26. bis 28. August 1970, 1, 10, 41, 47, 77, 81, 114, 181; M 34
- Biosynthese des Cantharidins, Ein Beitrag zur –, V 411
- Birla Institute of Technology and Science, Department of Chemistry, Pilani (Rajasthan, India), 93, 272
- BIRNSTIEL M. C 420
- Bisdehalogenierung von 1,2-Dihalogenborananen, Die Bredtsche Regel und die –, V 419
- Bismuth; The Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony and –, B 209
- Bismuth; Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and –, B 211
- BLANC B. C 130

## XII

- BLAU H.P. C 204  
 Bleigehalt der Vegetation in der Nähe der schweizerischen Autostraßen, Der jetzige –, C 173  
 BLONDEEL A. 60  
 BÖCKLI W. N 132  
 BODMER A. 222  
 BOECKH J. N 374  
 Boehringer Mannheim GmbH, N 71, 206  
 Boesch, Ingenieur-Büro, Zollikon, 428  
 BÖHLEN B. M 275  
 BOHLMANN F. N 69  
 BONHARD J.P. M 176  
 BONNELANCE P.A. N 373  
 Book of Standards, N 255  
 BORBÉLY A. C 420  
 BORBÉLY F. C 204  
 Borchemie, Relative Zwischenstufen in der –, V 99  
 bore, Séparation de traces de – par micro-diffusion et ses applications, V 408  
 BOSCHETTI A. N 421  
 Boston University (USA), C 310  
 BOTHNER-BY A.A. V 283  
 BOUR R. V 411  
 Bovine  $\alpha$ -Lactalbumin Preparations, Carbohydrates of –, 188  
 BOWDEN F.P. C 203  
 BOYER R.F. V 342  
 BRAGG L. C 290  
 BRAGG W. C 290  
 BRAMSTEDT F. C 31  
 Brandeis University, Waltham (Mass.), Department of Biochemistry, N 173; V 198  
 BRANDENBERGER H.J. C 310  
 Brazilian Academy of Sciences, N 33  
 Breakdown of the Hybridization Theory and the Ligand Field Problem, 109  
 Bredtsche Regel und die Bisdehalogenierung von 1,2-Dihalogenbornanen, Die –, V 419  
 BREITMAIER E. 27; Erratum 76  
 BREMSER W. 222  
 BRENNET J. N 372  
 BREW K. 190  
 Britische Pharmazeutische Gesellschaft, N 421  
 British Chemical Plant Manufacturers Association, N 255  
 British Manufacturers of Petroleum Equipment, Council of –, N 255  
 British-Swiss Chamber of Commerce, C 102  
 BROCKLEHURST B. N 69  
 BROCKMANN H. C 67  
 BROECKX W. V 247  
 Bromometric Determination of Enol Contents of Benzoylacetanilide and Acetoacetanilide, The –, 92  
 BRON C. C 290  
 Bronzemedaille der Société de Chimie biologique de France, C 310  
 Brown Boveri AG, Baden, 347 (siehe auch BBC)  
 BRUBACHER G. C 67  
 BRUNNER M. C 203, 290  
 Brüsseler Messe, Internationale –, N 70  
 BRUYLANTS A. V 418  
 Bücher, Weitere eingegangene und angekündigte –, 40, 75, 107, 139, 179, 212, 259, 296, 315, 346, 380, 427  
 Bücherbesprechungen, 37, 73, 105, 134, 178, 208, 258, 293, 313, 346, 376, 424; M 35  
 Bücherrezensenten:  
 AEBI F. 211  
 AFFOLTER P. 295  
 ARM H. 106, 426  
 AUBORT J.-D. 296  
 BALLI H. 209  
 BAUDER A. 427  
 BAUMGARTNER E. 136, 178, 179  
 BINDER M. 426  
 BLANC B. 424  
 BOSCHETTI A. 107  
 BRUNNER H. 424  
 BÜCHI J. 211  
 BÜHLER R. E. 208, 259, 296  
 CARNAL H. 211  
 CHRISTEN H.R. 376, 425  
 CLERC J.T. 40, 75, 294, 377, 380, 424, 426, 427  
 DÜRIG G. 379  
 EGGER K.W. 294, 346  
 EICHENBERGER W. 379  
 EUGSTER C.H. 293, 426  
 FALLAB S. 106, 295  
 FINK W. 38  
 GÁL S. 74  
 GAMSJÄGER H. 377  
 GÄUMANN A. 426  
 GÄUMANN T. 378  
 GEIER G. 137, 379  
 GRAUER R. 139  
 GRÜN F. 74  
 GRUNER J. 106  
 GÜNTARD H.H. 137  
 GUT G. 136, 259, 379, 380  
 GUYER A. 138  
 HENRICI-OLIVÉ G. 294  
 HOIGNÉ J. 376  
 HOPFF H. 135, 178, 259, 295  
 IBL N. 293, 377  
 JANJIC D. 209  
 JENNY E.F. 211  
 JOLLÈS P. 294  
 LABHART H. 135, 179, 210, 427  
 LORENZI G.P. 74, 295  
 MAIER L. 210, 211  
 MARTIUS C. 426  
 MARX G. 314  
 MARXER A. 258  
 MOLL H. 73, 139, 293  
 MONNIER D. 38, 314, 425  
 MONNIER R. 210  
 NEUENSCHWANDER M. 74  
 NEUKOM H. 74  
 NOWACKI W. 136, 209  
 OLIVÉ S. 294  
 OSWALD H.R. 38, 134, 136  
 PERLIA X. 138  
 PFEFFERKORN J. 378  
 PRETSCH E. 107, 135, 136  
 RICHTERICH R. 135  
 RINDLISBACHER P. 209  
 RUETSCHI P. 39, 315, 376  
 RUF H. 313  
 RYS P. 139, 296  
 SAHLI M. 208  
 SCHELZ D. 106, 314  
 SCHINDLER O. 38, 39, 107, 209, 258, 426  
 SCHMIDT E. 425  
 SCHNEITER E. 39  
 SCHWARZENBACH G. 106  
 SCHWYZER R. 259  
 SEIBL J. 139, 425  
 SEMENZA G. 135, 138, 209, 377  
 SNEEDEN R.P.A. 294, 376  
 STEINEGGER E. 39, 377  
 TAMM C. 138  
 TAVEL P. v. 210  
 VÖLLMIN J. 134  
 WEBER W. 105  
 WILD U. 212  
 ZÄHLER P. 379  
 ZOLLINGER H. 293, 295, 314, 378  
 BUCHS A. C 289; N 69  
 BÜHLER F. C 130  
 BÜHLMANN H. C 310  
 BUKOWIECKI A. N 206  
 Bulgarische Biochemische und Biophysikalische Gesellschaft, N 174  
 Bull. Acad. Polon. Sér. Sci. Chim. 332  
 Bundesforschungsanstalt für Lebensmittel-frischhaltung, Karlsruhe, V 368  
 Bundesminister für Bildung und Wissenschaft, V 277  
 BUNSEN, C 343  
 Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie; Deutsche –, 70. Hauptversammlung in Hannover, 20. bis 23. Mai 1971, N 33  
 BURCKHARDT J. C 343  
 BURGER M. C 173  
 BURGER U. V 419  
 BÜRGIN A. C 254  
 BURLETON SARAH R. N 373  
 BUSER THERESE, 382, 383  
 BUSER W. 382  
 C  
<sup>13</sup>C-Resonanz von Disacchariden mit Galactoserest, 362  
 Calcitonin M, Strukturelle Untersuchungen an – mit hochauflösender NMR-Spektroskopie, V 252  
 calcul matriciel, Sur la possibilité de relier le spectre de masse à la fragmentation radiolytique par le –, 191; V 251  
 California Institute of Technology, N 69

- Calorimetry and Thermodynamics; II. International Conference on -, in Orono (USA), 12. bis 14. Juli 1971, N 205
- CAMANI A. N 344
- Cannizzaro-Preis 1971, C 310
- Cantharidins, Ein Beitrag zur Biosynthese des -, V 411
- Carbenes and Nitrenes, Rearrangements of Aromatic -, V 250
- Carbocations, The General Concept and Structure of -, V 275
- Carbodiimidiumhalogeniden, Darstellung von Alkylhalogeniden mit Hilfe von -, V 418
- Carbohydrates of Bovine  $\alpha$ -Lactalbumin Preparations, 188
- CARBONALL J. C 173
- Carboniumionen, Die Reaktivität von Dicyclopentadienylnickel gegenüber -, V 410
- Carbonsäuren, Einstufige Herstellung von Nitrilen aus -, 94
- Carbonylverbindungen, Die Cyclo- $\gamma$ -cyanoäthylierung  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigter -, V 169
- Carbonylverbindungen, Die Reaktion von Inamin- - mit Propionaldehyd und Acetaldehyd, 334
- Carbostyrylen, Ringerweiterung von -, V 247
- Carboxylase, Properties and Regulation of Rat Liver Pyruvate -, V 370
- carboxylates fondus, L'électrolyse de KOLBE en milieu de -, V 415
- CARNAL H. C 173
- Carotenoids, Absolute Configuration of -, V 283
- Carotinoidgemischen, Die Trennung von - durch Gegenstromextraktion, 332
- Carriers, Cobalt (II)-Oxygen - and Binuclear Cobalt (III) Complexes, V 278
- Case Western Reserve University, Cleveland (Ohio), Department of Chemistry, N 131; V 275
- Catalysis of Gas Reactions by Metals, B 259
- Cation Movements, The Effects of Substrates of the Membrane Phosphatase on - in Red Cells, V 341
- Cations; Les Cryptates: une nouvelle classe de complexes de -, V 64
- CdPd (CN)<sub>8</sub>, The Crystal Structure of -, 333
- CEBEDEAU (Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux), Journée 1971, XXIV. Tagung in Lüttich, 26. und 27. Mai 1971, N 174
- Centenaire-Hallen, Brüssel, N 69, 422
- Centro Nacional de Quimica Organica, Patronato Juan de la Cierva, Madrid, V 251
- Cephalosporin C and Analogs; Synthesis of Penicillin, -, B 138
- Chain Reactions, Free Radical -, B 259
- (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-N O<sub>n</sub> P<sup>(n-1)</sup>⊖, The electron spin resonance spectra and electronic structure of free-radicals of the formula -, V 411
- Chapman & Hall; Verlag -, London, N 206
- Characterization of Organometallic Compounds, Part II, B 376
- Charakterisierung der vier isomeren [2.2] (2,5) Pyridinophane, Darstellung und -, 308
- charbon, Etude d'un amplificateur moléculaire monotherme à - et oxyde d'étain, 234; V 250
- Charge-Transfer-Komplexe von Koordinationsverbindungen, V 243
- CHATT J. N 69; V 240
- Chemica Scripta, N 311
- Chemical Analysis, Vol. 28, B 424; Vol. 31, B 294; Vol. 32, B 208
- Chemical Analysis; Encyclopedia of Industrial -, Vol. 10, B 313
- Chemical Application of Spectroscopy, Part I, B 137; Part II, B 137
- Chemical Binding, Electronic Structure and -, B 137
- Chemical Education; International Symposium on -, in São Paulo, 30. August bis 3. September 1971, N 33
- Chemical Engineering; Institution of -, London, N 34, 175
- Chemical Engineers, American Institute of -, N 103
- Chemical Kinetics, Elements of -, B 136
- Chemical and Petroleum Engineering Exhibition; International - (ICAPE), in London, 18. bis 22. September 1972, N 70, 255
- Chemical Reaction Engineering; 5th European Symposium on -, in Amsterdam, 2. bis 4. Mai 1972, N 103
- Chemical Society London, N 33, 69, 174, 422
- Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Discussion Group, N 422
- Chemical Systems - Energetics, Dynamics, Structure, B 211
- Chemical Technology; Encyclopedia of -, Vol. 21, B 135; Vol. 22, B 294
- Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization (CIDNP) during some Thermal and Photochemical Reactions, V 98
- Chemie, ein Aufriß für Naturwissenschaftler, B 425
- Chemie und Biochemie der Glykosphingolipoide, 81
- Chemie der Inamine und Nitroacetylene, Die -, V 286
- Chemie der Indolalkaloide, Neuere Aspekte in der -, 394
- Chemie, Lehrbuch für Ingenieur- und Fachschulen, B 314
- Chemie der Metall-Olefin-Komplexe, B 293
- Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel, Band 2, B 74
- Chemie reaktiver stickstoffhaltiger Zwischenstoffe, Aus der -, V 240
- Chemie; Verlag -, Weinheim/Bergstraße, C 173, 421; N 70, 175, 255
- Chemie in unserer Zeit, N 175
- Chemieausbildung an Hochschulen, Techniken und Gymnasien; Probleme der -, Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, in Zürich, 31. Januar 1970, M 34, 35
- Chemie-Ausstellung und MAC '72; IV. Internationale -, in Mailand, 25. bis 31. Oktober 1972, N 205
- Chemie-Dissertationen 1970: 199, 381
- Chemiefasertagung 1971; 10. Internationale -, in Dornbirn, 21. bis 23. September, N 174
- Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische Föderation -, N 34, 69, 70, 103, 131, 175, 205, 255, 373
- Chemie-Studienplan der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern, Neuer -, C 372
- Chemiker, Gesellschaft Deutscher -, C 173, 421; N 33, 34, 69, 311, 344, 373
- Fachgruppe Analytische Chemie, N 344, 373
- Chemiker HTL, Schweizerische Vereinigung diplomierter -, M 176, 275
- Chemiker und Physiker; Taschenbuch für -, Band III, B 105
- Chemiker, Statistik für -, N 421
- Chemiker-Coloristen, Schweizerischer Verein der -, 173; N 103
- Chemiker-Verband, siehe Schweizerischer Chemiker-Verband
- Chemilumineszenz zyklischer Diacylhydrazide, Konstitution und Mechanismus bei der -, 261
- Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation und ihre Bedeutung für die Untersuchung von Reaktionsmechanismen; Internationales Kolloquium in Brüssel, 18. und 19. März 1971, N 69
- chemische Fabrik, Die -, B 379
- Chemische Gesellschaft, siehe Schweizerische Chemische Gesellschaft
- Chemische Gesellschaft, Basler -, 261; N 32, 68, 131, 173, 372, 421; V 28, 96, 97, 275
- Chemische Gesellschaft, Berner -, N 32, 68, 131, 173, 204, 344, 372, 421; V 65, 198, 278, 280
- Chemische Gesellschaft Freiburg, 87; N 32, 69, 131, 204, 344, 372; V 66, 130, 366
- Chemische Gesellschaft, Schweizerische -, 191, 222, 223, 227, 230, 330, 401, 403, 405; C 67, 203; M 35; N 69, 71, 290, 311; V 240, 407
- Chemische Gesellschaft Zürich, N 32, 69, 173, 204, 372, 421; V 31, 64, 198
- chemische Industrie, Schweizerische -, 36, 72, 105, 133, 177, 207, 257, 291, 312, 345, 374, 423
- chemische Industrie, Schweizerische Gesellschaft für -, 37, 73, 105, 134, 178, 208, 258, 292, 313, 346, 375, 424; M 35, 175, 256, 274; N 71

# XIV

- Chemische Industrie, Schweizerische Gesellschaft für –, 91. Generalversammlung in Basel, 17. Juni 1971, C 32; V 338
- Chemische Rundschau*, M 35
- Chemische Taschenbücher, Band 10, B 293; Band 13, B 209; Band 14, B 378
- Chemische Technik; Europäisches Treffen für –, in Frankfurt am Main, 17. bis 24. Juni 1970, M 35
- chemischen Industrie, Der Absatz in der –, B 138
- Chemischen Industrie, Fonds der –, 397; V 249
- chemischen Industrie; Umweltschutz in der –, Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, in Attisholz (Solothurn), 5. Februar 1972, M 422
- Chemischer Informationsdienst, N 255
- chemischer Prozesse, Simulation als Hilfsmittel bei der Entwicklung –, 154; M 36
- Chemisches Kolloquium der Universität Zürich, N 421; V 30, 98, 99, 129, 169, 197, 282, 283, 284, 420
- Chemisches Praktikum, Kleines –, B 376
- Chemistry of the Cyano Group, The –, B 293
- Chemistry of Cyclic Enaminonitriles and o-Aminonitriles, The –, B 39
- Chemistry of Functional Groups, The –, B 139, 293
- Chemistry of Heterocyclic Compounds, The –, B 209
- Chemistry and Molecular Biology, Vol. 1, B 424
- Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups; The –, Teil II, B 139
- Chemistry of Organometallic Compounds, The –, B 211
- Chemistry of Small Ring Compounds and on Activated Multiple Bonds; International Symposium on the –, in Louvain (Belgien), 13. bis 16. September 1971, N 33, 205
- Chemistry of Sphingolipids, B 138
- Chemistry of Synthetic Dyes; The –, Vol. 3, B 106; Vol. 4, B 314
- Chemists, Mathematics for –, B 211
- Chemoreception Research Organization, European –, N 373
- Chemotaxonomie der Pflanzen, C 420
- CHERBULIEZ E. 54, 381; C 31; M 34; N 71
- Chimia*, 25 Jahre –, 381
- chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique; Actualités de –, 20<sup>e</sup> série, B 314
- Chimie macromoléculaire, tome I, B 295
- CHISA 72; IV. Internationaler Kongress für Chemie-Ingenieur-Wesen, Maschinenbau und Automatisierung, in Mariánské Lázně (Tschechoslowakei), 11. bis 15. September 1972, N 174
- CHIURDOGLU G. N 69
- chlorés, La réactivité des dérivés – du Bicyclo (3.2.1)-octène, V 246
- chlorides, <sup>35</sup>Cl nuclear quadrupole coupling constants and the electronic structure of organic tertiary –, V 411
- Chlorierte Phenoxyradikale, V 250
- chlorures; Stabilité relative des composés de – avec quelques éthers, sulfures et nitriles, 222; V 245
- CHRISTEN J.P. C 32
- Chromatographie et d'Informatique, Commissions de –, N 344, 373
- Chromatographie in der Klinischen Biochemie; Internationales Symposium – in Leipzig, Mai 1972, N 422
- Chromatographie; 3. Kolloquium des Arbeitskreises –, in Münster (Westfalen), 4. und 5. März 1971, N 69
- Chromatography, Identification Techniques to Gas –, B 134
- Chromatography, An Introduction to Gas-Liquid –, B 134
- Chromsäure-Oxydation in der Benzocyclohexol-Reihe, V 245
- Chronik, 31, 67, 101, 130, 173, 203, 253, 289, 310, 343, 370, 383, 420
- Chronik – Information – Literatur, 383
- Chymotrypsin, Studien über den katalytischen Mechanismus von –, V 28
- Ciba AG, Basel, 41; C 101, 204, 370; N 34, 373, 374
- Biologische Laboratorien, Pharmazeutische Abteilung, 41
- Ciba Chemical & Dye Co. (USA), N 34
- Ciba Foundation Symposium 1969 über Geruch und Geschmack von Wirbeltieren, N 374
- Fusion Ciba-Geigy, N 34, 373
- Friedrich-Miescher-Institut, C 204
- Ciba of India, 27
- Ciba-Geigy AG, Basel, 154, 161, 240, 310, 330, 384, 393; C 68; M 36, 175, 274, 338; N 34, 70, 132, 373, 422; V 247, 248, 253
- Akademikergemeinschaft Ciba-Geigy, N 373
- Entrepôt automatisé chez Ciba-Geigy, Monthey, M 36
- Entwicklungslaboratorien für Ökologie, 393
- Forschungslaboratorien der Division Farbstoffe, 240, 310
- Intracolor Corporation, Fair Lawn (USA), N 34
- Physikalisch-chemische Abteilung, 393
- Übernahme einer amerikanischen Firma, N 132
- Werk Klybeck, 240
- Werk Monthey, M 36
- Werk Rosental, 240
- Ciba-Geigy Corporation, Ardsley/New York, N 34, 132
- Ciba-Geigy Photochemie AG, Fribourg, 362; C 372; N 33, 174, 422; V 241, 416, 419
- C.I.D. (Comité International des Dérivés tensio-actifs), N 70
- C.I.T. (Commission Internationale de Terminologie) des C.I.D. N 70
- <sup>35</sup>Cl nuclear quadrupole coupling constants and the electronic structure of  $\alpha$ -chloro ketones, V 411
- Classical Thermodynamics, B 293
- CLEASSON S. N 311
- Clinical Chemistry, International Federation of –, N 205
- CLOSS G.L. N 69
- CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique), Centre de Recherches Biophysique et Biochimique, Montpellier (Frankreich), N 311
- Cobalt (II)-Oxygen Carriers and Binuclear Cobalt (III) Complexes, V 278
- Coccinella septempunctata*; Coccinellin, the Defensive Alkaloid of the Beetle –, 307
- Coccinellin, the Defensive Alkaloid of the Beetle *Coccinella septempunctata*, 307
- Coenzym-B<sub>12</sub>-abhängige enzymatische Reaktionen, Suche nach Modellen für –, V 411
- Collège de France, Paris, N 374
- Colloque en Chimie-physique à l'Université de Lausanne, V 280
- Colloquium Spectroscopicum Internationale xvi, in Heidelberg, 4. bis 9. Oktober 1971, N 69
- Comité Suisse de la Chimie, N 71
- Commerce, British-Swiss Chamber of –, C 102
- Commission Fédérale des Bourses pour Etudiants Etrangers, 332
- Commonwealth and International Library of Science, Technology, Engineering and Liberal Studies; The –, B 295
- Compilation of Reported F<sup>19</sup> NMR Chemical Shifts 1951 to Mid-1967, B 135
- complexes de Cations; Les Cryptates: une nouvelle classe de –, V 64
- Complexes, Cobalt (II)-Oxygen Carriers and Binuclear Cobalt (III) –, V 278
- Complexes, Dinitrogen – and Nitrogen Fixation, V 240
- complexes macrocycliques; Azote asymétrique: racémisation et échange de deutérium dans des –, 330
- complexes métalliques, Quelques exemples de stéréosélectivité dans les –, V 242
- Complexes, Thermochemistry of Transition Metal –, B 106
- Components of Scientific Instruments, B 378
- Composés d'addition des halogénures de niobium(V) et de tantale(V): II. Stabilité relative des composés des chlorures avec quelques éthers, sulfures et nitriles, 222; V 245
- composés de chlorures, 222; V 245
- composés tétraorganiques du titane, A propos de la stabilité et du mécanisme de décomposition des –, 326

- Computer Aided Diagnostics: A Learning Model, C 31
- Computer in der Chemie; Anwendung der -, Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, in Lausanne, 6. Februar 1971, 141, 144, 149, 154; M 36, 256
- Computer Chromatography and Associated Techniques; International Symposium on -, in Mainz, 2. und 3. März 1972, N 344, 373
- Computer; 5. Symposium «Decision, Design and the -», in London, 12. bis 14. September 1972, N 175
- Computers in Chemical Research, B 378
- computergesteuerter Spektrograph zur Aufnahme von Spektren kurzlebiger Molekülzustände, Ein -, V 253
- Configuration of Carotenoids, Absolute -, V 283
- Conformation in Solution of Some Oligomeric Peptides Derived from L-Isoleucine, 236
- Conrad-Preis für hervorragende Arbeiten auf dem Gebiete der Textilchemie und -technologie des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen, V 173
- Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de Argentina, V 341
- constitution du milieu, Influence de la - et des conditions opératoires sur la réponse des électrodes sélectives, 223; V 245
- CORAY G. C 204
- Coriolis-Wechselwirkung, Einfluß der - auf die Rotationsstruktur von zwei zufällig entarteten Grundtönen eines Moleküls mit  $C_s$ -Symmetrie, V 409
- Corn Products Company Europe, C 310
- Cornell University, Ithaca (USA), N 103
- COSANDEY M. N 256
- Cosmetic Chemists of Great Britain, Society of -, N 255
- COTTI P. C 130
- Couplage ordinateur-spectromètre de masse, 149; M 36
- coupling constants,  $^{35}\text{Cl}$  nuclear quadrupole - and the electronic structure of  $\alpha$ -chloro ketones, V 411
- Cours de documents de chimie, vol. 2, B 107
- CROMBIE K. N 175
- Cryptates; Les -: une nouvelle classe de complexes de Cations, V 64
- Crystal Growth; International Summer School on -, in Leiden (Niederlande), 21. Juni bis 2. Juli 1971, N 102
- Crystal Structure of  $\text{CdPd}(\text{CN})_8$ , The -, 333
- Crystal Structures, Vol. 6: The Structure of Benzene Derivatives, Part 1, B 136
- Cu(II)-Picolinaten und Cu(II)-Oxychinolinen, ESR-Untersuchungen an  $^{17}\text{O}$ -markierten - in magnetisch verdünnten Einkristallen, V 252
- $\text{Cu}/\text{SO}_2$ , Das System - bei 400 bis 750°C, V 243
- cuire(II), Séparation de traces de - par réduction sur goutte de mercure en milieu sulfocyanure et ses applications, V 408
- Cumaran, Eine neue thermische  $o$ -Allylphenol- -Umlagerung, V 419
- CURIE MARIE, C 343
- CURIE P. C 343
- cwk-Chemie-Wirbelpumpe in wartungsgünstiger Prozeßbauweise, 348
- Cyano Group, The Chemistry of the -, B 293
- Cyanoäthylisierung, Die Cyclo- $\gamma$ -  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen, V 169
- Cyclic Enaminonitriles and  $o$ -Aminonitriles, The Chemistry of -, B 39
- Cycloadditionen, Intramolekulare - eines intermediären Trimethylendradikals, V 419
- Cycloadditions- und Cycloeliminierungsreaktionen, Einige neue -, V 129
- Cyclobutadiene, Über Push-Pull- -, V 65
- Cyclo- $\gamma$ -cyanoäthylisierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen, Die -, V 169
- Cyclopentanes Polyhydroxylés, Etude en Spectrométrie de Masse de -, V 414
- Cyclopropan-Derivaten, Darstellung von - mit Hilfe von Quecksilbercarbenoiden, V 418
- Cyclopropanonen, Zur Reaktionsweise von Enaminen mit -, V 416
- CZAPEK G. C 420
- D**
- DAEPP H. U. N 255
- DAETWYLER J. J. C 420
- DAHLBERG, C 204
- DAHN H. 223
- DALE F. N 69
- DÄNDLIKER R. N 372, 421
- Dänische Gesellschaft für Klinische Chemie und Klinische Physiologie, N 205
- Darstellung von Alkylhalogeniden mit Hilfe von Carbodiimidhalogeniden, V 418
- Darstellung und Charakterisierung der vier isomeren [2.2](2,5)Pyridonophane, 308
- Darstellung von Cyclopropan-Derivaten mit Hilfe von Quecksilbercarbenoiden, V 418
- DARWIN und die Moleküle, C 420
- Data Systems for Analytical Chemistry, New -, 347
- DAVIES K. M. V 280
- DAVIES R. V 280
- DAY P. V 370
- deamination, On the analysis of oxidative - with the help of the HAMMETT relationship and other linear free energy relationships, 401; V 412
- DEBRUNNER H. E. C 173
- Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen e. V.), N 69, 70, 204, 205, 255, 344, 373, 422
- Erfahrungsaustausch, Blattfolge «Sedimentieren», N 205
- Jahrestagung 1971, in Frankfurt am Main, 24. und 25. Juni, N 204
- Jahrestagung 1972, in Frankfurt am Main, 15. und 16. Juni, N 422
- 7. Tutzing-Symposium: Reaktionen in Mehrphasensystemen, 15. bis 18. März 1971, N 69
- Dechema-Monographien
- Band 64: Wasser - Abgas - Abfall, N 70
- Band 65: Wärmeaustausch, Rektifikation, Extraktion, N 255
- Band 66: Trocknen, Kristallisieren, Trennen, Mischen, Fördern, N 255
- décomposition, A propos de la stabilité et du mécanisme de - des composés tétraorganiques du titane, 326
- Defensive Alkaloid; Coccinellin, the - of the Beetle *Coccinella septempunctata*, 307
- DEHMELT F.-W. C 372
- Dekker; Verlag -, New York, N 175
- DELAY F. V 246
- Denkmünze, Gmelin-Beilstein- -, C 421
- Deprotonierung des Ni(II)-Aquoions, Die - (Stopped-Flow-Methode), 401; V 407
- Desaktivierung von Triplettzuständen in Lösung, Zur bimolekularen -, V 253
- Destillation, Rektifikation und Extraktion; Fortschritte in der -, B 74
- dérivés chlorés du Bicyclo(3.2.1)octène, La réactivité des -, V 246
- dérivés triphénylés du groupe V, Réaction du tétrachloroaurate(III) avec des -, V 243
- Determination of Organic Compounds: Methods and Procedures, B 208
- deutérium; Azote asymétrique: racémisation et échange de - dans des complexes macrocycliques, 330
- Deutsche Forschungsgemeinschaft, 27, 234, 397; V 249
- Deutsche Gesellschaft für Arbeitsschutz e. V., N 174
- Deutsche Gesellschaft für Endokrinologie, C 101
- Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft (DGF), N 174
- Vortragstagung in München, 11. bis 15. Oktober 1971, N 174
- Deutsche Gesellschaft für Klinische Chemie, N 373
- Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Hauptversammlung in Lausanne, 1. bis 4. Juni 1971, N 102
- Deutsche Kommission für die Nomenklatur der Anorganischen Chemie, N 175
- Deutsche Messe- und Ausstellungs-GmbH, Hannover, N 311, 373
- Deutsche Mineralogische Gesellschaft, C 371; N 69

- Deutsche Physikalische Gesellschaft, N 34  
 Deutscher Chemiker, Gesellschaft -, C 173, 421; N 33, 34, 69, 311, 344, 373  
 - Fachgruppe Analytische Chemie, N 344, 373  
 Deutscher Ingenieure, Verein -, N 70, 131, 205, 311, 344  
 DEWAR M.S.J. 306  
 Diacylhydrazide, Konstitution und Mechanismus bei der Chemilumineszenz zyklischer -, 261  
 3,20-Diäthylendioxy-11-oxo- $\Delta^{14}$ -5 $\alpha$ -pregnen, Photoisomerisierung von -, V 418  
 diazoalcanes, Mécanisme d'hydrolyse acide des -, V 250  
 diazocétones primaires, Mécanisme de protonation des -, V 249  
 Diazogruppenübertragung auf aromatische und heteroaromatische Amine, Kondensierte *v*-Triazole durch -, V 247  
 Dicyclopentadienylnickel, Die Reaktivität von - gegenüber Carboniumionen, V 410  
 11.Didacta, Europäische Lehrmittelmesse, in Hannover, 14. bis 18. März 1972, N 311  
 1,5-Diene, Photolyse und Thermolyse überbrückter -, V 248  
 Dienimin-Anilin-Umlagerung, Zur -, V 250  
 Differential Scanning Calorimetry (DSC), V 343  
 Differentialthermogravimetrie (DTG), V 343  
 Differenzthermoanalyse (DTA), V 342  
 Diffusion; Probleme der -, Tagung in Lausanne, 26. November 1971, N 373  
 Digital Process Control System, A Look Backward at the "Gestation of a -", 161  
 1,2-Dihalogenbornanene, Die Bredtsche Regel und die Bisdehalogenierung von -, V 419  
 Dihydroflavinen, Neuere Untersuchungen zu Struktur und Reaktivität von -, V 413  
 Dihydronaphthaline, Zur Photochemie alkylsubstituierter -, V 417  
 dihydropyridines, Photooxydation des - par l'oxygène moléculaire, V 416  
 dimères, Formation des - dans la radiolyse du système cyclohexène en phase vapeur, V 410  
 DIN-Normen, N 70  
 Dinitrogen Complexes and Nitrogen Fixation, V 240  
 Dipl. Lm.-Ing. ETH, N 206  
 diplomierter Chemiker HTL, Schweizerische Vereinigung -, M 176, 275  
 «dipolare Spiro-Bisaddition», Neuartige Addukte aus Maleiminiden und Schiff-Basen durch -, 227; V 247  
 Dipole Moments in Organic Chemistry, B 427  
 Disacchariden,  $^{13}\text{C}$ -Resonanz von - mit Galactoserest, 362  
 Disc Electrophoresis and Related Techniques of Polyacrylamide Gel Electrophoresis, B 379  
 Dissertationen 1970, Chemie- -, 199, 381  
 diterpenoids, Tetracyclic - related to (-)-kaurene, V 30  
 2,4-Dithiobiurets, Effect of Solvents on the Spectra of 1,5-Disubstituted -, 269  
 DNS, Plastidiale - und extrachromosomale Vererbung, 47  
 Documents on Chemistry, Vol. 1, B 136  
 Dosimetrie und Strahlenschutz, Physikalische Grundlagen für -, B 424  
 DÖVING K.B. N 374  
 Drehströmungsentstauber oder Hochleistungszyklon? 428  
 DREIDING A. C 289; N 173; V 416  
 Drogen und galenischen Präparaten, Untersuchung und Wertbestimmung von -, B 377  
 Drug Research; Progress in -, Band 14, B 258  
 DTA, TGA, IR- und Isotopen-Analysen und Eigenschaften von Glimmern im Temperaturbereich metamorpher Reaktionen, V 343  
 DUC L. V 250  
 DUNANT Y. C 32; N 71  
 DUNITZ J. D. N 69  
 Dünn-schichtchromatographie; Entwicklung, Methodik und Anwendung der -, C 371  
 DuPont Fotowerke Adox GmbH, Frankfurt am Main/Neu-Isenburg, N 131; V 29  
 Düsseldorfer Messe, N 70, 174, 205, 255, 311  
 Gottlieb-Duttweiler-Institut, Rüschlikon bei Zürich, N 174  
 Gottlieb-Duttweiler-Preis für Ernährung, C 31  
 Dyes; The Chemistry of Synthetic -, Vol. 4, B 314
- E**  
 EAWAG, C 130, 310; N 70; V 281  
 - Neue Statuten, N 70  
 EBERSON L. N 102  
 Ecole Mohammadia des Ingénieurs, Rabat (Marokko), C 130  
 Ecole Polytechnique Fédérale (EPF), Lausanne, 141, 144, 149, 161, 192, 201, 235, 317; C 32, 102, 204, 290, 310, 420; M 36, 256; N 344, 372, 421; V 250, 370, 410  
 - Institut de Chimie physique, 144, 149, 161, 192, 201, 235; N 344, 372  
 - Institut d'électrochimie et de radiochimie, 201, 317  
 ECRO (European Chemoreception Research Organization), N 373  
 ECSRI (Education Committee of the Swiss Rubber Industry), N 206  
 EEMS (European Environmental Mutagen Society); Erstes Jahrestreffen in Noordwijkerhout (Holland), 5. bis 7. Mai 1971, V 197  
 Effect of Solvents on the Spectra of 1,5-Disubstituted 2,4-Dithiobiurets, 269  
 Effects of Substrates of the Membrane Phosphatase on Cation Movements in Red Cells, The -, V 341  
 EGGERT J. C 253, 420; N 254  
 EGLI A. 334  
 Ehrungen, C 31, 67, 101, 173, 203, 254, 289, 310, 343, 371, 420  
 Eidgenössisches Amt für Gewässerschutz, C 290  
 Eidgenössische Anstalt für das forstliche Versuchswesen, C 173  
 Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG), Dübendorf, C 130, 310; N 70; V 281  
 Eidgenössische Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Liebefeld-Bern, C 130  
 Eidgenössische Forschungsanstalt, Wädenswil, V 369  
 Eidgenössische Kommission für Atomenergie, C 102  
 Eidgenössische Kommission zur Überwachung der Radioaktivität, C 102, 173  
 Eidgenössische Kommission für Strahlenschutz, C 68, 130, 343  
 Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA), C 67, 203, 254; N 373; V 289  
 Eidgenössische Technische Hochschule (ETH), Zürich, 21, 196, 201, 202, 229, 238, 382, 400, 403, 407; C 31, 32, 67, 68, 69, 130, 203, 204, 253, 254, 289, 310, 343, 371, 372, 420, 421; M 35; N 32, 33, 68, 69, 70, 103, 132, 173, 174, 204, 205, 206, 254, 255, 290, 343, 344, 372; V 66, 94, 130, 242, 243, 244, 246, 250, 251, 252, 253, 281, 369, 406, 407, 409, 410, 411, 413, 416, 417, 418, 419, 420  
 - Abteilung für Chemie, C 420; M 35  
 - Abteilung für Landwirtschaft, C 204; N 206  
 - Abteilung für Pharmazie, C 420  
 - Agrikulturchemisches Institut, 202; C 67; N 205, 254; V 369  
 - Agrofonds 1971, C 204  
 Agrotechnologen-Vereinigung, N 255  
 Chemiegebäude, N 32, 69, 372, 421  
 - EAWAG, C 130, 310; N 70; V 281  
 - ETH-Diplom in Australien anerkannt, N 132  
 Einführungsvorlesung, V 281  
 Einweihung eines neuen Institutsgebäudes auf dem Höggerberg, Zürich, V 66  
 - ETH-Tag 1971, C 420  
 Gesellschaft ehemaliger Studierender der ETH, N 132  
 - Hybridrechenzentrum, C 372  
 - Institut für biomedizinische Technik, C 343  
 - Institut für Hygiene und Arbeitsphysiologie, C 31; N 173, 204

- Institut für Materialwissenschaften, N 206
- Institut für Molekularbiologie und Biophysik, C 32; N 103; V 252
- Institut für Textilmaschinen und Textilindustrie, N 132
- Institut für Tierernährung, 202; V 369
- Institut für Verfahrens- und Kältetechnik, N 206
- Kolloquium für Materialwissenschaften, N 373; V 94
- Laboratorium für Anorganische Chemie, 196, 201, 403; N 32, 69; V 242, 407
- Laboratorium für Biochemie, N 103
- Laboratorium für Entwicklungsbiologie, N 103
- Laboratorium für Hochenergiephysik, C 68
- Laboratorium für Organische Chemie, 21, 201, 229, 407; C 32, 372; N 32, 68, 69, 344, 372; V 246, 411, 416, 417, 418, 419
- Laboratorium für Physikalische Chemie, 202; C 203; N 32, 68; V 130, 251, 252, 253, 409, 410, 413
- Lebensmittelingenieur (Lm.-Ing. ETH), N 206; Fortbildungskurs für den -, N 254
- Maschinenlaboratorium-Erweiterungsbau, N 206
- Pharmazeutisches Institut, 202
- Photographisches Institut, C 253; N 33, 254
- Photographisches Kolloquium, N 32, 69, 131, 174, 204, 372, 421; V 29, 100, 277
- Silberne Medaille der ETH, C 420
- Technisch-Chemisches Laboratorium, 202, 238; C 372; N 132, 290; V 246, 419
- Eidgenössisches Gesundheitsamt, B 136, 178; C 68, 130
- Sektion für Strahlenschutz, C 68, 130
- Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen, N 68, 373
- EIGEN M. C 420
- EIGENMANN K. V 243
- Eigenschaften von Atomen und Molekeln, B 105
- Eigenschaften der Kerne; Aufbau und -, Atome und Moleküle, B 136
- Eignung von Milchproteinen zur Herstellung proteinreicher Teigwaren, Die -, V 369
- Einfluß der Coriolis-Wechselwirkung auf die Rotationsstruktur von zwei zufällig entarteten Grundtönen eines Moleküls mit  $C_s$ -Symmetrie, V 409
- Einführung in die Anorganische Chemie, Experimentelle -, B 134
- Einkristallen, ESR-Untersuchungen an  $^{17}O$ -markierten Cu(II)-Picolinen und Cu(II)-Oxychinolinen in magnetisch verdünnten -, V 252
- Einschlußverbindungen der Kartoffelstärke mit Aromastoffen, Über die Bildung von -, V 369
- EINSTEIN, C 343
- Einstufige Herstellung von Nitrilen aus Carbonsäuren, 94
- EIR, Würenlingen, N 68, 373
- Eisen und Titan in  $\alpha-Al_2O_3$ , Untersuchungen über die Hochtemperaturchemie von -, V 243
- Eisenhüttenleute, Verein Deutscher -, (VDEh), N 69, 175, 205
- Electrochemical Society Series, B 314, 376
- Electrochimie, B 210
- électrochimique; Propriétés redox de nitrates alcalins fondus: étude -, V 407
- Electrodes, Adsorption of Organic Compounds on -, B 425
- électrodes sélectives, Influence de la constitution du milieu et des conditions opératoires sur la réponse des -, 223; V 245
- électrolyse de KOLBE en milieu de carboxylates fondus, L'-, V 415
- Electron, The Hydrated -, B 208
- electron spin resonance spectra and electronic structure of free-radicals of the formula  $(C_6H_5)_3-nO_nP^{(n-1)-}$ , The -, V 411
- $\pi$ -Electron Systems, Structure and Reactivity of Polycyclic Cross-conjugated -, V 128
- Electronic Principles and Stereochemical Applications; Optical Activity: -, V 197
- Electronic Structure and Chemical Binding (with special reference to inorganic chemistry), B 137
- electronic structure of  $\alpha$ -chloro ketones,  $^{35}Cl$  nuclear quadrupole coupling constants and the -, V 411
- Electrophilic Reactions, The Role of Carbocations in -, V 275
- Electrophoresis, Disc - and Related Techniques of Polyacrylamide Gel -, B 379
- Elektrische und optische Eigenschaften von festen und geschmolzenen Elektrolyten, V 241
- elektroakustischen Wandler, Theorie und Praxis der -, C 31
- Elektrochemie; Tagung der Fachgruppe Angewandte - in Jülich, 13. bis 15. Oktober 1971, N 69
- elektrochemische Reduktion, Korngrößenbestimmung von Silberhalogenid-Kristalliten durch -, V 29
- Elektrolyten, Elektrische und optische Eigenschaften von festen und geschmolzenen -, V 241
- Elektronentransfer- und interne Übergänge des Rhodanidliganden, V 240
- elektronische Struktur einfacher stickstoffhaltiger Moleküle, Die -, V 240
- elektronischer Rechengerate in der chemischen Technik, Routine-Rechenprogramme und Anwendung -, N 175
- Elektrophotographie; 3. Europäisches Kolloquium «Aktuelle Probleme der -», im Photographischen Institut der ETH Zürich, 1. bis 6. August 1971, N 254
- Elektrowaagen, 296
- Elements of Chemical Kinetics, B 136
- Eliminierung, Hofmann-1,6- - in der 2,5-Lutidinreihe, 238
- Elsevier Sequoia S. A.; Verlag -, Lausanne, N 103, 311
- Emissionsprodukte, Ein Fall von Weinkontamination durch industriebedingte -, V 369
- EMPA (Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt), C 67, 203, 254; N 373; V 289
- Enaminen, Zur Reaktionsweise von - mit Cyclopropanonen, V 416
- Enaminonitrile and  $\alpha$ -Aminonitriles, The Chemistry of Cyclic -, B 39
- Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 21, B 135; Vol. 22, B 294
- Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 10, B 313
- Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 12, B 178; Vol. 13, B 258
- Endokrinologie, Deutsche Gesellschaft für -, C 101
- Energetische, thermische und mechanische Arbeitsmethoden und Apparate, B 379
- energy, On the analysis of oxidative deamination with the help of the HAMMETT relationship and other linear free - relationships, 403; V 412
- Energy, Rotational -, B 135
- Energy; Transfer and Storage of - by Molecules, Vol. 3, B 135
- ENGEL P. C 204
- ENGELER A. C 67
- Engineering 71, in London, 21. bis 29. April 1971, N 33
- ENGLERT G. V 246
- Enol Contents of Benzoylacetanilide and Acetoacetanilide, The Bromometric Determination of -, 92
- Entwicklung chemischer Prozesse, Simulation als Hilfsmittel bei der -, 154; M 36
- Entwicklungsbiologie, Neues Laboratorium für - an der ETH Zürich, N 103
- Environmental Mutagen Society, European -, V 197
- Envitec, Internationale Ausstellung für Umweltschutz und Umwelttechnik, N 205
- Enzym-Substrat-Komplexe, Über multiple -, V 412
- enzymatische Reaktionen, Suche nach Modellen für Coenzym- $B_{12}$ -abhängige -, V 411
- enzymatischen Analyse, Methoden der -, B 135
- enzymatischer Abbau, Die Grundstruktur der Glykoproteine und ihr -, 77
- enzymatischer Reaktionen, Stereochemie und Mechanismus -, C 203
- Enzyme, Studies in the Mechanism of Action of  $B_{12}$  -, V 198

## XVIII

Enzymen, Darstellung von – und Virusproteinen in reiner kristalliner Form, C 254

époxydées, Oxyalkylation d'hydantoines monocycliques au moyen de combinaison –, V 247

EPPRECHT W. N 206

EPSTEIN R. H. C 204

Equilibrium, Phase – in Process Design, B 377

Equilibrium, Solid-Liquid –, B 74

Erdöls, Die Verarbeitung des –, B 313

Erfinderverband der Schweiz, N 102

Ergonomie, Verbesserung der Arbeitsbedingungen des Menschen in der Industrie, C 31

ERISMANN T. N 206; V 289

Ernährung, Gottlieb-Duttweiler-Preis für –, C 31

Ernährung einer wachsenden Erdölbevölkerung, Gedanken zur –, V 369

Ernährung, Internationaler Preis für moderne –, C 343

Ernährungswissenschaften, Preis zur Förderung der –, C 31

ERNST R. M 176, 275

Erratum, 76

Erziehungsdirektorenkonferenz, C 68

ESCHENMOSER A. 407; C 289

ESR Spectra; High Temperature Redox Reactions, Optical and – and Oxidation States of Transition Metal Ions in  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , V 130

ESR-Untersuchungen an  $^{17}\text{O}$ -markierten Cu(II)-Picolinen und Cu(II)-Oxychinolaten in magnetisch verdünnten Einkristallen, V 252

Essai des Matériaux, Association Suisse pour l'–, N 373

ETA 71, 4th Meeting of the European Thyroid Association, in Bern, 20. bis 24. September 1971, N 254

étain, Etude d'un amplificateur moléculaire monotherme à charbon et oxyde d'–, 234; V 250

éthers, sulfures et nitriles; Stabilité relative des composés de chlorures avec quelques –, 222; V 245

Etude d'un amplificateur moléculaire monotherme à charbon et oxyde d'étain, 234; V 250

Etude chronopotentiométrique de l'oxydation de quelques amalgames dilués en présence de traces d'oxygène, 61

Etude du mécanisme cinétique de l'hydrolyse de l'orthophosphate dicalcique dihydraté en hydroxylapatite, 317

Etude de la photoassociation des spiro-pyrannes en solution, V 63

Etude de la séparation rapide de traces métalliques sur le verre sodocalcique, 125

Etude en Spectrométrie de Masse de Cyclopentanes Polyhydroxylés, V 414

Euchem-Konferenz, N 33, 69, 102, 344, 422

– Antibiotics: Biosynthesis and Function; Conference on –, in Aarhus (Dänemark), 28. August bis 2. September 1972, N 422

– Elektrochemie; Konferenz über organische –, in Ronneby Brunn (Schweden), 6. bis 12. Juni 1971, N 102

– Kinetik chemischer Elementarreaktionen; Konferenz in Göttingen, 27. September bis 1. Oktober 1971, N 69

– Organische Chemie des Phosphors und der schweren Elemente der Gruppe Va, im Schloß Elmau bei Mittenwald, 30. März bis 2. April 1971, N 33

– Photochemistry; Conference on Radiationless Process in –, in Portmeiron (Nordwales), N 69

– Stereochemie; Konferenz über –, auf dem Bürgenstock bei Luzern, 30. April bis 6. Mai 1972, N 344

Euroanalysis 1; Tagung in Heidelberg, 28. bis 31. August 1972, N 311

Eurochemic, Abteilung Sicherheit und Strahlenschutz, Mol (Belgien), C 68

Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, N 34, 69, 70, 103, 131, 175, 205, 255, 373

Europäische Föderation Korrosion, N 34, 174, 175

Europäische Hochschulschriften, Reihe XII, Nr. 1, B 209

Europäisches Treffen für Chemische Technik, in Frankfurt am Main, 17. bis 24. Juni 1970, M 35; N 255

European Environmental Mutagen Society (EEMS), V 197

European J. Biochem. V 411

European Packaging Federation, N 69

European Physical Society, N 34

Europrotection, Internationale Ausstellung für Personen-, Umwelt- und Eigentumschutz, in Le Bourget-Paris, 28. September bis 2. Oktober 1971, N 255

évolution chimique prébiologique, L' –, 54

Evolution von Primärstrukturen, Die –, 1

Experimental Organic Chemistry, An Introduction to Modern –, B 296

Experimentelle Einführung in die Anorganische Chemie, B 134

Experimentierkunst, Anorganisch-chemische –, B 38

Experimentierkunst, Organisch-Chemische –, B 138

Extraktion; Fortschritte in der Destillation, Rektifikation und –, B 74

Extraktion, Die Trennung von Carotinoidgemischen durch Gegenstrom –, 332

Extraktion; Wärmeaustausch, Rektifikation, –, N 255

## F

F<sup>19</sup> NMR Chemical Shifts, Compilation of Reported – 1951 to Mid-1967, B 135

<sup>19</sup>F NMR Spectroscopy, An Introduction to –, B 135

Fabrik, Die chemische –, B 379

Fachwörterbuch für NC-Maschinen, N 70

Faculté des Sciences, Laboratoire de Chimie biologique, Paris, 1

FALK H. N 175

FALLAB S. N 204

Farbstoffe und Musterkarten, Neue –, 107, 140, 212, 260, 316, 347, 380

Farbstoffchemie, Leitfaden der –, B 209

FAST (Federazione delle Associazioni Scientifiche e Tecniche), Milano, N 205

Fatipéc (Fédération d'Association de Techniciens des Industries des Peintures, Vernis, Emaux et Encres d'Imprimerie de l'Europe Continentale), N 70

– XI. Fatipéc-Kongreß, in Florenz, 11. bis 16. Juni 1971, N 70

FEBS (Federation of European Biochemical Societies); 7th Meeting of the –, in Varna (Bulgarien), N 174

FEITKNECHT W. 381; M 44

Fermentation Symposium; 4th International –, in Kyoto (Japan), 19. bis 25. März 1972, N 373

FERNANDEZ J. C 130

fernen Infrarot, Über die Absorption polarer Flüssigkeiten im –, V 409

Ferroelectric Materials and Ferroelectricity, B 295

Festkörperchemie; Vortragstagung der Fachgruppe – in Karlsruhe, 13. und 14. September 1971, N 34

Festkörpern, Interferenzkontrast-Mikroskopie weist Kernspuren in – nach, 108

Festkörperphysik, Grenzflächenprobleme in der –, N 103

Festkörperreaktionen, Fortschritte in der quantitativen Behandlung von –, V 420

FÉTIZON M. N 421

Fette als funktionelle Bestandteile von Lebensmitteln; Fortbildungskurs – am Agrikulturchemischen Institut der ETH Zürich, 30. September und 1. Oktober 1971, N 205, 254

Fettforschung; 11. Weltkongreß der Internationalen Gesellschaft für –, in Göteborg (Schweden), 18. bis 22. Juni 1972, N 422

Fettwissenschaft, Deutsche Gesellschaft für – (DGF), N 174

Feuerfest-Kolloquium; XIV. Internationale –, in Aachen, Oktober 1971, N 205

Fibre Reactive Dyes, B 295

FINK P. C 102; N 132; V 289

FINK-JENSEN, N 103

Finnish Chemical Industry, Federation of –, N 205

Fireproofing, B 378



- FIRMENICH R. N 71  
 Firmenich & Cie, Genève, 194; N 204, 372, 373; V 287, 416  
 FISCHER E. O. N 344  
 FISCHER H. N 69  
 FISCHER O. C 290  
 Fisher Scientific Co., Zürich, 108  
 Fi-Streem-Wasserdestillierapparat, 260  
 FITTLER R. C 372  
 FIVAZ R. C 290  
 FIVAZ R. C. C 102  
 Fixation, Dinitrogen Complexes and Nitrogen -, V 240  
 Fixierung, Sauerstoff- - und Sauerstoff-Aktivierung, V 366  
 Flavinen, Neuere Untersuchungen zu Struktur und Reaktivität von Dihydro -, V 413  
 Flavonglykosiden, Identifizierung der Verknüpfungsstellen Zucker-Aglykon bei - mit Zirkulardichroismus, 26; Erratum, 76  
 Fleisch verschiedener Tierarten, Untersuchungen zur Identifizierung von -, V 369  
 FLEISCHER R. L. 108  
 FLÜCKIGER, V 289  
 Flückiger-Medaille, C 371  
 Fluidity; A Spin Label Study of the Organization and - of Hydrated Phospholipid Multibilayers—a Model Membrane System, 349  
 fluorées, Les molécules bicyclique portées -, aspect synthétique, V 247  
 Fluorine Chemistry; 6th International Symposium on -, in Durham (England), 18. bis 23. Juli 1971, N 33  
 Fluorwasserstoff, pH-Messung in wasserfreiem -, V 244  
 Flüssigchromatographie, Ein Beispiel zur Anwendung der schnellen - in der organischen Synthese, 405; V 416  
 Flüssigkeiten, Über die Absorption polarer - im fernen Infrarot, V 409  
 Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, Europäische -, N 34, 69, 70, 103, 131, 175, 205, 255, 373  
 Föderation Europäischer Chemischer Gesellschaften, N 311  
 Föderation Korrosion, Europäische -, N 34, 174, 175  
 Föderation textilchemischer und coloristischer Vereine; 8. Kongreß der Internationalen -, in München, 30. Mai bis 2. Juni 1972, N 103  
 FODOR G. N 174  
 fonction carboxyle, Mise en évidence d'une participation inattendue de la - au moyen de l' [18O], V 250  
 Fondements de la chimie moderne, Vol. 3, B 293  
 Fonds der Chemischen Industrie zur Förderung von Forschung, Wissenschaft und Lehre in der Bundesrepublik Deutschland, 397; V 249  
 Fonds national suisse de la recherche scientifique, 26, 54, 124, 153, 194, 222, 223, 238, 306, 325, 332, 334, 336, 362; V 252  
 FOONG S. W. V 280  
 Fördern; Trocknen, Kristallisieren, Trennen, Mischen, -, N 255  
 Formation des dimères dans la radiolyse du système cyclohexène en phase vapeur, V 410  
 10-Formyl- $\Delta^{1,9}$ -octalon-(2)-dimethylacetal; Die Photochemie von -: ein neuartiger Zugang zu Oxa-propellanen, V 417  
 Forschung, Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen -, 26, 54, 124, 153, 194, 222, 223, 238, 247, 306, 325, 332, 334, 336, 362, 403; C 68, 102, 173; V 252, 415  
 Forschung, Wissenschaft - -, 383  
 Forschungsanstalt; Eidgenössische -, Wädenswil, V 369  
 Forschungsgemeinschaft, Deutsche -, 27, 234, 397; V 249  
 Forschungsgesellschaft Kunststoffe e. V., Frankfurt am Main, N 255  
 Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie, Bonn, N 205  
 Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg, N 204  
 Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart, N 103  
 Forschungskommission für die Textil- und Bekleidungsindustrie, N 132  
 Forschungsrat, Nationaler -, C 130  
 Forster-Verlag AG, Zürich, N 255  
 forstliche Versuchswesen, Eidgenössische Anstalt für das -, C 173  
 Fortschritte in der Destillation, Rektifikation und Extraktion, B 74  
 Fortschritte in der quantitativen Behandlung von Festkörperreaktionen, V 420  
 FORTUIN J. M. H. N 103  
 Foxboro Company, Project Management, Digital Systems, 161  
 FRAADE D. J. 141; M 176, 275  
 fragmentation radiolytique, Sur la possibilité de relier le spectre de masse à la - par le calcul matriciel, 191; V 251  
 Fragmentierungsverhalten polyfunktionaler Alkane; Das massenspektrometrische -: Spermidin, V 414  
 FRANK I. C 173  
 FRANKLIN R. M. C 173  
 FRATER G. V 249  
 free energy, On the analysis of oxidative deamination with the help of the HAMMETT relationship and other linear - relationships, 403; V 412  
 Free Radical Assay Technique (FRAT), 140  
 Free Radical Chain Reactions, B 259  
 Free-Radical Chemistry; Methods in -, Vol. 1 und 2, B 378  
 free radicals of the formula  $(C_6H_5)_3-nO_nP^{(n-1)-}$ , The electron spin resonance spectra and electronic structure of -, V 411  
 Free Radicals and Related Labile Organic Intermediates; International Symposium on -, in London, 19. und 20. April 1971, N 69  
 FREI R. W. N 373  
 Freiburg, Chemische Gesellschaft -, 87; N 32, 69, 131, 204, 344, 372; V 66, 130, 366  
 FRICKER F. C 130  
 Friedens-Nobelpreis 1962, C 102  
 FRIEDRICH K. 240  
 FRISCH R. N 131  
 FRITSCH W. N 33  
 Fuel Cells, B 38  
 FUHRER H. 310  
 FUHRER W. 407  
 Functional Groups, The Chemistry of -, B 139, 293  
 Functions, Acidity -, B 296  
 FUNKE W. N 103, 311  
 Funktions-Zusammenhänge, Struktur- - bei Transfer-Ribonukleinsäuren, V 31  
 FÜRST A. V 246
- G**
- GABOR D. C 372  
 Galactoserest,  $^{13}C$ -Resonanz von Disacchariden mit -, 362  
 galenischen Präparaten, Untersuchung und Wertbestimmung von Drogen und -, B 377  
 Galien, Prix -, C 101  
 Galvanotechnische Gesellschaft, Schweizerische -, M 176, 274; N 34  
 GAMS (Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectrographiques), N 344, 373  
 GAMSJÄGER H. C 67  
 GANZONI, N 70  
 Gärung; 4. Internationales Symposium über -, in Kyoto, 19. bis 25. März 1972, N 373  
 Gas Chromatograph; Modular 1440 -, 76  
 Gaschromatographie, Der Weg zur Ultraspurenanalyse mittels Kapillar- - und Massenspektrometrie, V 367  
 Gaschromatographie-Instrumentensystem von Perkin-Elmer, Ein neues vollautomatisches -, V 369  
 Gas Chromatography, Identification Techniques to -, B 134  
 Gas Reactions by Metals, Catalysis of -, B 259  
 gasförmiger Emissionen, Messung -, N 344  
 GASKELL A. 397  
 Gas-Liquid Chromatography, 108  
 Gas-Liquid Chromatography, An Introduction to -, B 134  
 Gasphasenoxydation von *p*-Xylol, Reaktionskinetische Untersuchungen der heterogenen -, 398  
 GAUCHAT W. C 130

## XX

GUÄMANN T. 141; M 36, 176, 256, 275; N 344  
 GAUTSCHI K. V 244  
 GDMB (Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute), N 69  
 GEC-Elliott Automation Group, 347  
 gefährlichen Güter; Handbuch der –, 1. Lieferung, B 39  
 Gegenstromextraktion, Die Trennung von Carotinoidgemischen durch –, 332  
 Geheimnis, Schöpfung und –, B 209  
 GEIER G. N 32  
 J.R.Geigy AG, Basel, C 68, 102, 370; N 34, 373  
 – Farbstoff-Departement, C 102  
 – Fusion Ciba-Geigy, N 34  
 GEISENDORF C. E. N 206  
 General Heterocyclic Chemistry, B 425  
 Genève, Société chimique de –, 87; N 69, 131, 173, 204, 372, 421; V 63, 64, 128, 197, 286  
 GENOUD L. V 250  
 GEOFFROY M. V 411  
 geometrisch wohldefinierter Moleküle, Aromatische Übergangszustände und die Reaktivität –, 297  
 Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, Schweizerische –, M 35; N 71; V 367  
 Gesellschaft für Automatik, Schweizerische –, M 175, 176, 274, 275  
 Gesellschaft für chemische Industrie, Schweizerische –, 37, 73, 105, 134, 178, 208, 258, 292, 313, 346, 375, 424; C 32; M 35, 175, 256, 274; N 71  
 Gesellschaft Deutscher Chemiker, C 173, 421; N 33, 34, 69, 311, 344, 373  
 – Fachgruppe Analytische Chemie, N 344, 373  
 Gesellschaft für Präventivmedizin, C 173  
 Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker, M 35; N 71, 174  
 – Sommertagung in Carouge/Genf, 5. und 6. Juni 1971, N 174  
 "Gestation of a Digital Process Control System", A Look Backward at the –, 161  
 Gesundheitsamt, Eidgenössisches –, B 136, 178; C 68, 130  
 – Sektion für Strahlenschutz, C 68, 130  
 Gewässerschutz, Eidgenössisches Amt für –, C 290  
 Gewässerschutz; Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und –, C 130, 310; N 70; V 281  
 GIBSON J.F. N 33, 69, 174, 422  
 GIESBRECHT E. N 33  
 GINGERICH K.A. N 421  
 Givaudan S.A., Vernier-Genève, V 286  
 Givaudan-Esrolko AG, Zürich, V 249  
 GLEDHILL V. X. C 31  
 Gleichgewichten, Statistische Thermodynamik von Bindungs- – an Makromolekülen, V 64

Glimmentladungen, Organische Synthesen im Plasma von –, V 66  
 Glimmern; DTA, TGA, IR- und Isotopen-Analysen und Eigenschaften von – im Temperaturbereich metamorpher Reaktionen, V 343  
 Glucides et le Cancer; Tagung «Les –», in Orsay (Frankreich), 22. bis 24. September 1971, N 255  
 Glykoproteine, Die Grundstruktur der – und ihr enzymatischer Abbau, 77  
 Glykosphingolipoide, Chemie und Biochemie der –, 81  
 Gmelin-Beilstein-Denkmünze, C 421  
 GOODMAN, C 204  
 Gordon & Breach; Verlag –, New York, N 373  
 Graduate Education Network, Genf, N 131  
 GRAESER S. C 420  
 GRANDJEAN E. C 31; N 173, 204  
 GRÄNICHER H. C 68  
 GRASS G. 310  
 GRASSMANN P. N 206  
 GREEN M. V 280  
 Grenzflächenaktive Stoffe; 6. Internationaler Kongreß für –, in Zürich, 11. bis 16. September 1972, N 70  
 Grenzflächenaktive Substanzen, B 378  
 Grenzflächenprobleme in der Festkörperphysik; Internationale Tagung über –, in Boston (USA), 11. bis 15. Oktober 1971, N 103  
 Gretag AG, Regensburg, N 174, 204, 422  
 GRIEDER P.K.F. C 420  
 GRIFFITH J. N 131  
 GROB E. C. C 102  
 GROB G. V 367, 368  
 GROSSMANN W. N 174, 204  
 Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectrographiques (GAMS), N 344, 373  
 Grundlagen der organischen Chemie, B 73, 426  
 Grundlagenforschung, Massenspektrometrie als Methode der chemischen –, 21  
 Grundstruktur der Glykoproteine und ihr enzymatischer Abbau, Die –, 77  
 Gruppenübertragungen auf Azo-dicarbonsäure-diester, V 419  
 GUGGISBERG A. V 251  
 GUILLEMIN C. L. M 176, 275  
 Gummi- und Thermoplast-Industrieller, Verband Schweizerischer –, N 206  
 GUNDELACH V. M 176, 275  
 GUNDERMANN K.-D. N 32  
 GUNN S. N 205  
 GUNTEN H.-R. VON, C 420  
 GÜNTHARD H. H. N 32, 69  
 GUT R. V 244  
 Güter; Handbuch der gefährlichen –, 1. Lieferung, B 39  
 GYGAX H. C 290

## H

HABERMEIER J. V 247  
 HADORN E. N 103  
 HÄRDI W. M 176, 274  
 HAFNER K. 122; N 32  
 Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin, Sektor Strahlenchemie, V 280  
 HALÁSZ I. M 176, 275  
 HALBEISEN E. 222  
 Halbleiter, Gründung einer Arbeitsgemeinschaft –, N 34  
 Halbleitern, Technologie und Herstellung von –, C 31  
 Halbleiter-Bauelemente-Forschung; Europäische Konferenz in München, 30. März bis 2. April 1971, N 34  
 Halbleitermaterial, Siliciumcarbid als –, 108  
 Halbleiterphysik; Tagung der Fachgruppe – in Münster (Westfalen), 22. bis 27. März 1971, N 34  
 Robert-Haller-Medaille des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen, C 173  
 HALMANN M. 59  
 halogénures de niobium (V) et de tantale (V), Composés d'addition des –, 222; V 245  
 halogénures, Réaction entre les  $\alpha$ -tétralones et les – de trichloracétyle, 59  
 HALPERN J. N 421  
 HALPERN Y. V 275  
 HAMMETT relationship, On the analysis of oxidative deamination with the help of the – and other linear free energy relationships, 403; V 412  
 HAMMOND NANCY, N 103  
 Handbook of Alkaloids and Alkaloid-Containing Plants, A –, B 39  
 Handbook of Unit Operations, A –, B 259  
 Handbuch der gefährlichen Güter, 1. Lieferung, B 39  
 Handbuch der Lebensmittelchemie, Band VIII, Teil 1 und 2: Wasser und Luft, B 178  
 Handel, Mitteilungen aus Industrie und –, 40, 76, 107, 140, 180, 212, 260, 296, 315, 347, 380, 428  
 Hannover Messe 1972, 20. bis 28. April, N 373  
 Hardware – Software, Ausstellung –, N 344, 373  
 HARTMANN G. N 372, 421  
 Haus der Technik, Fachgruppe –, N 69  
 HAUSWIRTH H. M 34, 337  
 HEAD A.R.P. N 344  
 HEARLE J.W.S. N 421  
 Heberlein & Co. AG, Wattwil, 108; C 101  
 Hebrew University of Jerusalem, N 174, 205  
 – School of Pharmacy, Laboratory of Natural Products, N 174  
 HEDEGAARD J. N 422  
 HEGNAUER R. C 420  
 HEIBER O. V 342

- HEIERLE J. N 373  
 HEILBRONNER H. N 372  
 Helanca-Faser, C 101  
 Helanca, Polyamid-, 108  
 HELMER J. C. 222  
*Helvetica Chimica Acta*, 222, 381; C 31; V 246, 247, 250, 251, 411, 413, 414, 416, 418, 419  
 HENTZ E. C 371  
 Herstellung einige komplexer Metalloxide, Eine neue Methode zur -, V 243  
 Herstellung von Nitrilen aus Carbonsäuren, Einstufige -, 94  
 Herstellung proteinreicher Teigwaren, Die Eignung von Milchproteinen zur -, V 369  
 HERZBERG G. C 372  
 HERZOG E. V 246  
 HESSE M. V 251  
 Heterocyclic Compounds, Mass Spectrometry of -, B 425  
 Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth; The -, B 209  
 heterogenen Gasphasenoxydation von *p*-Xylol, Reaktionskinetische Untersuchungen der -, 398  
 Heterometallische Komplexe, ausgehend von Tris-(mercaptoäthylamin)-chrom-(III), V 242  
 Heteropolymers and Heterocompounds, Organosilicon -, B 37  
 Heterotricyclodecan-Reihe, Molekulare Umlagerung in der -, V 418  
 N-heterozyklische Modifikation des 2-Menthen-Systems, 365  
 Hexaaza [14] annulen, Über ein homoaromatisches -, V 246  
 Hexamethyl-2-oxa-bicyclo 3.2.0 hepta-3,6-dien, V 416  
 Heyden & Son Ltd., Verlag, London, N 255, 422  
 HEYWANG W. N 34  
 High Temperature Redox Reactions, Optical and ESR Spectra and Oxidation States of Transition Metal Ions in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V 130  
 HILTPOLD G. F. N 132  
 HINDLEY, C 204  
 HINTERMANN M. C 204  
 HIRT B. C 32, 254  
 HMO-Modell; Das - und seine Anwendung, Übungsbeispiele mit Lösungen, Band II, B 179; Tabellen berechneter und experimenteller Größen, Band III, B 210  
 Hochdruckhydrierung, Forschungen auf dem Gebiet der -, N 204  
 Hochfrequenzgeneratoren, 347  
 Hochofen und Winderhitzer, Feuerfeste Zustellung im -, N 205  
 Hochschule St. Gallen, C 67, 102, 310  
 Hochtemperaturchemie von Eisen und Titan in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Untersuchungen über die -, V 243  
 HOFER F. C 372  
 HOFER H. C 130  
 HOFFMANN A. A. C 371  
 HOFFMANN-LA ROCHE FRITZ, C 371  
 F. Hoffmann-La Roche & Cie. AG, Basel, 12, 27, 333; C 68, 370, 421; N 70, 421; V 246, 247  
 Hofmann-1,6-Eliminierung in der 2,5-Lutidinreihe, 238  
 HOFSTETTER B. M 176, 275  
 Holographie; Interferenz, Beugung und - mit Oberflächenwellen («Subwellen»), V 100  
 holographischen Methoden, Erfindung und Entwicklung der -, C 372  
 HOLSTE, N 33  
 HOLY H.W. M 176, 274  
 Holz 71, Fachmesse für die Holzbearbeitung, in Basel, 24. September bis 2. Oktober 1971, N 33  
 homoaromatisches Hexaaza [14] annulen, Über ein -, V 246  
 HONEGGER W. C 254  
 HOPF G. N 174  
 HOPF H. C 254  
 HÖRHAMMER, 27  
 19-Hormonsteroiden, Die Synthese von -, V 246  
 HORNER, N 33  
 HROSCH W. M 176, 275  
 HTL, Schweizerische Vereinigung diplomierter Chemiker -, M 176, 275  
 HUBER J.F.K. 407  
 HUBER O. C 173  
 HUBER P. C 102, 173  
 HUBER W. V 342  
 HÜGI T. C 102  
 HUMBEL R. C 204  
 HÜNIG S. N 69; V 240  
 HUNZINGER W. C 68  
 HUTZINGER O. N 373  
 Hybridization Theory, Breakdown of the - and the Ligand Field Problem, 109  
 hydantoines monocycliques au moyen de combinaison époxydées, Oxyalkylation d'-, V 247  
 Hydrated Electron, The -, B 208  
 Hydrated Phospholipid Multibilayers; A Spin Label Study of the Organization and Fluidity of -, a Model Membrane System, 349  
 hydrocarbons, Photochlorination of small ring -, V 418  
 hydrogeochemischen Kreisläufe, Herabsetzung der Stabilität der Umwelt durch des Menschen Einfluß auf die Geschwindigkeit der -, V 281  
 hydrolyse acide, Mécanisme d' - des diazoalcanes, V 250  
 hydrolyse de l'orthophosphate dicalcique dihydraté en hydroxylapatite, Etude du mécanisme cinétique de l' -, 317  
 hydroxylapatite, Etude du mécanisme cinétique de l'hydrolyse de l'orthophosphate dicalcique dihydraté en -, 317
- I  
 I' [<sup>18</sup>O], Mise en évidence d'une participation inattendue de la fonction carboxyle au moyen de -, V 250  
 i.b./c.c. (International Business Contact Club), Strombeek (Belgien), 33, 255, 422  
 IBL N. C 254  
 IBM, Lausanne, M 36  
 ICTA (International Confederation for Thermal Analysis), V 342  
 IDC (Internationale Dokumentationsgesellschaft für Chemie mbH, Frankfurt am Main, 315  
 Identification Techniques in Gas Chromatography, B 134  
 Identifizierung von Fleisch verschiedener Tierarten, Untersuchungen zur -, V 369  
 Identifizierung der Verknüpfungsstellen Zucker-Aglykon bei Flavonglykosiden mit Zirkulardichroismus, 26; Erratum, 76  
 IFAC (International Federation on Automatic Control), N 311  
 - 2. IFAC - Symposium über Technische Mehrgrößen-Regelsysteme, in Düsseldorf, 11. bis 13. Oktober 1971, N 311  
 IGEHO 71, 4. Internationale Fachmesse für Gemeinschaftsverpflegung, Hotellerie, Gastgewerbe, Bäderbau, in Basel, 17. bis 23. November 1971, N 33  
 Ilford Limited, N 422  
 ILMAC, Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie  
 - 1., 1959, 382  
 - 5., 13. bis 18. September 1971, 348, 384; M 175, 274, 336; N 33, 131, 254  
 - Medaillen berühmter Chemiker an der ILMAC 71, C 343  
 - Messen, M 337  
 - Patronatskomitee, M 338  
 Immunoelectroadsorption Method, The Importance of the Metallized Surface for the -, V 411  
 Immunologie, Biochemische Aspekte der -, C 31  
 Imperial College of Science and Technology, C 372  
 Inamin-Carbonylverbindungen, Die Reaktion von - mit Propionaldehyd und Acetaldehyd, 334  
 Inamine und Nitroacetylene, Die Chemie der -, V 286  
 Indian National Science Academy, New Delhi, N 205, 373  
 Indiana University, N 131; V 197  
 indole; Auto-association, scission et action du DDVP sur l'oxydation perborique de l' -, V 250  
 Industrial Chemical Analysis; Encyclopedia of -, Vol. 10, B 313

- Industrial and Trade Fairs Ltd., London, N 33, 70, 255
- Industrie, Der Absatz in der chemischen -, B 138
- Industrie und Handel, Mitteilungen aus -, 40, 76, 107, 140, 180, 212, 260, 296, 315, 347, 380, 428
- Industrie, Praxis - Technik -, 383
- Industrie, Schweizerische chemische -, 36, 72, 105, 133, 177, 207, 257, 291, 312, 345, 374, 423
- Industrie, Schweizerische Gesellschaft für chemische -, 37, 73, 105, 134, 178, 208, 258, 292, 313, 346, 375, 424; M 35, 175, 256, 274; N 71
- 91. Generalversammlung in Basel, 17. Juni 1971, C 32; V 338
- Industrie; Umweltschutz in der chemischen -, Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, in Attisholz (Solothurn), 5. Februar 1972, M 422
- Industrierausrüstung; 2. Internationale Ausstellung für -, in Brüssel, 27. Mai bis 4. Juni 1972, N 422
- Industrie-Ausstellung mit Exportgütern der UDSSR, in Basel, 3. bis 23. Juni 1971, N 33, 102
- industriell bedingte Emissionsprodukte, Ein Fall von Weinkontamination durch -, V 369
- industriell, De la préparation de laboratoire au procédé -: les problèmes qui se posent, V 286
- Industrielle Chemie, Gesellschaft für -, N 33
- industrielle Strahlennutzung, Beratungskommission für -, N 344
- INEL 71, 5. Internationale Fachmesse für Industrielle Elektronik, in Basel, 9. bis 13. März 1971, N 33, 69
- Infektion, Molekularer Mechanismus der Virusreproduktion und das sich daraus anbahnende Verständnis der -, C 420
- Influence de la constitution du milieu et des conditions opératoires sur la réponse des électrodes sélectives, 223; V 245
- Information, Die Bedeutung der technisch-wissenschaftlichen - für Forschung und Entwicklung, N 204
- Information - Literatur, Chronik -, 383
- Informationen, 32, 68, 102, 131, 173, 204, 254, 290, 311, 344, 372, 383, 421
- Informationsdienst, Chemischer -, N 255
- Informatique, Commissions de Chromatographie et d' -, N 344, 373
- Infrared and Proton Magnetic Resonance Spectra of N-Alkyl and N-Aryl Salicylaldehydes, 194
- Infrared Spectra of Labelled Compounds, B 426
- Infrared Spectroscopy, IR Theory and Practice of -, B 137
- Infrarot, Über die Absorption polarer Flüssigkeiten im fernen -, V 409
- Infrarotspektrometrische Bestimmung organischer Verbindungen, N 344
- Infrarotspektroskopie, B 379
- Infrarot-Spektroskopie, Stationäre und kinetische Untersuchungen an biologischen Membranen mit ATR -, V 413
- Ingenieurausbildung, C 31; N 206, 254
- Inorganic Chemistry, Progress in -, Vol. 12, B 137
- Inorganic Reaction Mechanisms, B 295
- Inorganic Solids, Photo-Electron Spectrometry of -, 213; V 241
- Inrescor (AG für industrielle Forschung und Strahlennutzung), Schwerzenbach, N 290
- Inrescor-Information, N 290
- Inselspital Bern, N 254; V 172
- Hämatologisches Zentrallabor, V 172
- Institut Batelle, Carouge-Genève, C 102 N 174
- Institut des Industries de Fermentation, Institut Meurice Chimie, Service de Chimie Organique Générale et Analytique, Bruxelles, 60
- Institut National des Sciences Appliquées, Lyon, N 174
- Institut für Reaktorforschung; Eidgenössisches - (EIR), Würenlingen, N 68, 373
- Institut des Substances Naturelles, Gif-sur-Yvette (France), N 255
- Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, C 31; N 34
- Institute of Petroleum, N 344, 373
- The Computer Sub-Group and the Gas Chromatography Discussion Group, N 344, 373
- Institution of Chemical Engineering, London, N 34, 175
- Instrumentation; Advances in Analytical Chemistry and -, Vol. 8, B 139
- Instrumentensystem, Ein neues vollautomatisches Gaschromatographie- - von Perkin-Elmer, V 369
- Instrumentierung in der Erfassung von Umweltsystemen, 384; M 175, 274, 338
- Instruments, Components of Scientific -, B 378
- Interferenz, Beugung und Holographie mit Oberflächenwellen («Subwellen»), V 100
- Interferenzkontrast-Mikroskopie weist Kernspuren in Festkörpern nach, 108
- Interferometrie, Analytische -, B 39
- Interfinish 1972; 8. Internationaler Kongreß für Oberflächenbehandlung «Surface», in Basel, 5. bis 9. September 1972, N 33
- Interkama 1971, 5. Internationaler Kongreß mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik, in Düsseldorf, 14. bis 20. Oktober 1971, N 70, 311
- Intermediates; Symposium on Organic and Inorganic - for Europe for the 1970's, in Brüssel, 25. und 26. Oktober 1972, N 422
- International Business Contact Club (i.b.c.c.), N 33, 255, 422
- International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Topic 13: Mixtures, Solutions, Chemical and Phase Equilibria, Vol. 1, B 74
- International Journal of Environmental Studies, The -, N 373
- International Journal of Polymeric Materials, N 373
- International Society of Magnetic Resonance, N 205
- International Union for Electrodeposition and Surface Finishing, N 33
- International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), C 102, 421; N 33, 71, 205, 290, 373
- International Water Supply Association, N 205
- ; Internationaler Kybernetik-Verband, N 254
- interne Übergänge, Elektronentransfer- und - des Rhodanidliganden, V 240
- Intramolekulare Cycloadditionen eines intermediären Trimethylendradikals, V 419
- Introduction to <sup>19</sup>F NMR Spectroscopy, An -, B 135
- Introduction to Gas-Liquid Chromatography, An -, B 134
- Introduction to Modern Experimental Organic Chemistry, An -, B 296
- Introduction to Ultracentrifugation, An -, B 210
- Ion Transport; Membranes and -, Vol. 2 und 3, B 209
- Ipharmex 71, 2. Internationale Apotheker-Fachmesse, in Basel, 1. bis 5. Oktober 1971, C 371; N 33, 290
- IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy, B 137
- IRI (Institution of Rubber Industry), N 206
- Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, N 205
- ISEC '71, International Solvent Extraction Conference, in Den Haag (Niederlande), 18. bis 23. April 1971, N 69, 344 - '74, N 344
- ISO-Empfehlungen, N 70
- L-Isoleucine, Conformation in Solution of Some Oligomeric Peptides Derived from -, 236
- Isopolybasen, Kinetik der Bildung und des Zerfalls von -, V 97
- Isotopenanwendung in der Bauindustrie, N 344
- Israel Academy of Sciences and Humanities, N 205
- Israel Chemical Society, N 290
- Israel Chemistry Week, in Tel-Aviv, 17. bis 21. Oktober 1971, N 290
- IUAPPA (International Union of Air Pollution Prevention Associations), N 205
- IUFTAV (Internationale Union für Forschung, Technik und Anwendung des Vakuums), N 102, 103

IUPAC (Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie), C 102, 421; N 33, 71, 175, 205, 290, 373

– Information Bulletin, N 290

– Kommission für Kernphysik, C 102

– Richtsätze für die Nomenklatur der anorganischen Chemie, N 175

– Technical Reports, N 290

## J

JAAG O. C 130, 310

JACOBS T. N 69

JÄGER EMILIE, C 102

JÄGGI H. V 367

JAUS W. C 290

*J. Chem. Physics*, V 410

JEFFORD C. W. V 246, 247, 411, 419

JEGER O. C 310

JELLINEK K. C 254

Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz, 347

JENKINS R. N 422

JOHN A. V. 93

Johns Hopkins University, Baltimore, N 103

JOHNSON W. S. C 32

Joint International Symposium on Microbial Control in Pharmaceutical and Cosmetic Preparations, in London, 29. und 30. September 1971, N 255

JONES E. N 69

*Journal of Applied Electrochemistry*, N 206

*Journal of the Chemical Society*, N 373

*Journal of Molecular Evolution*, N 311

JOVANOVIĆ J. C 67

JUNG G. 27; Erratum 76

JUNKER B. M 275

JUNOD E. C 290; N 71

JUNOD P. 241

## K

K'71, 6. Internationale Kunststoffmesse, in Düsseldorf, 16. bis 23. September 1971, N 255

KAISER R. M 176, 275

Kaiser-Wilhelm-Institut, Berlin, C 68

KALL P. C 290

Kanadischer Forschungsrat, C 372

Kapillar-Gaschromatographie und Massenspektrometrie, Der Weg zur Ultrapurenanalyse mittels –, V 367

KÄPPELI F. V 411

KAPTEIN R. N 69

Ernst-Karger-Preis 1970, C 31

Karies, Zusammenhang zwischen Ernährung und –, C 31

KARRER J. N 33

KARRER P. 381; C 254, 310

Paul-Karrer-Vorlesung an der Universität Zürich, Stiftung für die –, N 204; V 288

Kartoffelstärke, Über die Bildung von Einschlußverbindungen der – mit Aromastoffen, V 369

Katabolismus, Protein- – in Zellkernen, V 172  
katalytischen Mechanismus von Chymotrypsin, Studien über den –, V 28

KAUFMAN H. S. N 373

(–)-kaurene, Tetracyclic diterpenoids related to –, V 30

Kautschuktechnikern, Ausbildung von – in der Schweiz, N 206

KEESE R. V 419

KEETON D. P. V 280

KELLER, N 70

KELLER H. M 176, 275

KELLER M. M 274

KELLER T. C 173

Kem-Tek, 2. Internationale Messe für chemisch-technische Verfahrensausrüstung, in Kopenhagen, 2. bis 4. November 1971, N 131

– Kongreß: The Development in Chemical Industry with Emphasis on Air and Water Pollution, in Kopenhagen, 2. bis 4. November 1971, N 131

Kerne, Atome und Moleküle; Aufbau und Eigenschaften der –, B 136

Kernpolarisation, Chemisch induzierte dynamische – und ihre Bedeutung für die Untersuchung von Reaktionsmechanismen, N 69

Kernspuren in Festkörpern, Interferenzkontrast-Mikroskopie weist – nach, 108  
Kesselwasser-Korrosion und Korrosionsschutz, N 174

$\alpha$ -chloro ketones,  $^{35}\text{Cl}$  nuclear quadrupole coupling constants and the electronic structure of –, V 411

KIESS H. N 421

KILCHOER B. V 241

Kinetics, Elements of Chemical –, B 136  
Kinetik der Bildung und des Zerfalls von Isopolybasen, V 97

kinetische Untersuchungen an biologischen Membranen mit ATR-Infrarot-Spektroskopie, Stationäre und –, V 413

King's College, London, N 69; V 197

– Chemistry Department, V 197

C. Kirchner AG, Handelshaus für Laborbedarf und Glasbläserei, Bern, C 32

KIRSCHNER K. C 310

KLEIN, 428

KLEIN A. M 176, 274

O. Kleiner AG, 5610 Wohlen, 260

Kleines Chemisches Praktikum, B 376

Klinische Chemie, Deutsche Gesellschaft für –, N 373

Klinische Chemie; 8. Internationaler Kongreß für –, in Kopenhagen, 19. bis 23. Juni 1972, N 205

Klinische Chemie, Schweizerische Vereinigung für –, M 175, 274

Klinische Pharmakologie; 2. Internationales Symposium für –, in Prag, 18. bis 21. März 1971, N 33

Theodor-Kocher-Preis 1966, C 101

Kodak-Pathé; Société –, Vincennes (Frankreich), Centre de Recherches, V 63

KOECHLIN-HOFFMANN R. A. C 371

Kohärent-optische Zeichenerkennung als Modell des visuellen Systems, V 277

Kohlenwasserstoffen, Triplett-Triplett-Spektren von aromatischen –, V 251

KOLBE, L'électrolyse de – en milieu de carboxylates fondus, V 415

kolloiden Systemen und Makromolekülen; Die Röntgenkleinwinkelstreuung, ein Verfahren zum Studium von –, V 96

Kolloquium für Materialwissenschaften an der ETH Zürich, V 94

Kolloquium; Photographisches – der ETH, Zürich, N 32, 69, 131, 174, 204, 372, 421; V 29, 100, 277

Kolloquium der Universität Zürich, Chemisches –, V 30, 98, 99, 129, 169, 197, 282, 283, 284, 420; N 421

Komplexe von  $d^0$ - und  $d^{10}$ -Metallionen, Radikal-, V 241

Komplexe, Über multiple Enzym-Substrat-, V 412

Komplexe, Heterometallische –, ausgehend von Tris-(Mercaptoäthylamin)-chrom (III), V 242

6-Komplexen, Über die Stereochemie einer Ringöffnung von –, V 419

komplexer Reaktionsmechanismen, Aufklärung – durch Pulsradiolyse, V 280

Komplexbildnern, Theorie und Praktische Anwendung von –, B 379

Komplexverbindungen, Substitutionsreaktionen höherer Ordnung von metallorganischen –, V 242

Kondensierte *v*-Triazole durch Diazogruppenübertragung auf aromatische und heteraromatische Amine, V 247

Konfiguration von Xanthophyll (Lutein), Absolute –, 192

Konformation und Wirkung der Cyclopeptide aus *Amanita Phalloides*; Struktur, –, V 66

Konformationsanalyse von Pyranosen mit  $^{13}\text{C}$ -Resonanz, 168

Königlich-Dänische Akademie der Wissenschaften, Kopenhagen, C 254

Königlich-Niederländische Chemische Gesellschaft, Sectie voor Analytische Chemie, N 311

Koninklijke Nederlandse Jaarbeurs, Utrecht, N 131, 311

Konservierungsprobleme bei korrodierten Altertümern aus Metall, V 94

Konstitution und Mechanismus bei der Chemilumineszenz zyklischer Diacylhydrazide, 261

Kontakte, Hauszeitschrift der Firma Merck, N 205

Kontamination, Ein Fall von Wein – durch industriebedingte Emissionsprodukte, V 369

Koordinationsverbindungen, Charge-Transfer-Komplexe von –, V 243  
 Kopplung Maschine-Rechenautomat, Probleme der –, 144; M 36  
 Korngrößenbestimmung von Silberhalogenid-Kristalliten durch elektrochemische Reduktion, V 29  
 Körperpflege und Waschmittel Deutschland, Industrieverband –, N 174  
 korrodierten Altertüchern aus Metall, Konservierungsprobleme bei –, V 94  
 Korrosion, Europäische Föderation –, N 34, 174, 175  
 Korrosions- und Bewuchsprobleme bei Metallen in Meer- und Brackwasser; Tagung in Travemünde, 22. bis 24. März 1972, N 175  
 Korrosionsschutz, Kesselwasser-Korrosion und –, N 174  
 KORTH T. 397  
 Kosmetik und Konsument; Internationale Studententagung –, in Rüşchlikon bei Zürich, 25. bis 27. Mai 1971, N 174  
 KOWALSKI E. C 67; M 176, 274  
 Kranken, Die Sicherheit des –, N 290  
 KRAUSE H. W. N 132  
 KREBS E. P. V 419  
 KREBS H. B 135  
 KREBSER A. M 35  
 KREMPEL L. C 32  
 KREUZHAGE E. G. C 421  
 Kristallisieren, Trennen, Mischen, Fördern; Trocknen, –, N 255  
 Kristalliten, Korngrößenbestimmung von Silberhalogenid- – durch elektrochemische Reduktion, V 29  
 Kristallkunde; Tagung der Sektion – in Karlsruhe, 10. bis 13. September 1971, N 69  
 Kristallographie, Internationale Union für –, N 102  
 KRÜGER U. C 173  
 Kryochrome Moleküle, C 173  
 KUBASCHEWSKI O. V 342  
 KUHFTIG, 27  
 KUHN H. N 173  
*Kunststoff in der Praxis*, schweizerische Zeitschrift für Kunststoffverbraucher, N 344  
 Kunststoffe – kurz und bündig, B 74  
 Kunststoffe, Sündenbock des Umweltschutzes, N 344  
 Kunststoffe und Umweltschutz, N 344  
 Kunststoffe, Werkstoffkunde der –, B 211  
 Kunststoffindustrie, Arbeitsgemeinschaft der Schweizerischen –, N 344  
 Kunststoff-Kolloquium; 2. Darmstädter –, 14. und 15. Oktober 1971, N 255  
 Kunststofftagung; 13. Deutsche –, in Mainz, 23. und 24. März 1971, N 33  
 KUNZ B. V 289  
 Max-Kunz-Preis für Textilchemie des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen, C 173

KURZ W. O. C 290  
 Kurze Mitteilungen, 25, 59, 92, 121, 168, 188, 222, 269, 307, 330, 361, 381, 383, 398; M 35; N 311  
 Kybernetik-Kongreß 1971; 6. Internationaler –, in Namur (Belgien), 7. bis 11. September, N 254

## L

Laborant, Der –, B 209  
 laboratoire, De la préparation de – au procédé industriel: les problèmes qui se posent, V 286  
 Laboreinrichtungen und -apparaten, Permanente Ausstellung von –, 180  
 LACROIX R. C 204  
 $\alpha$ -Lactalbumin Preparations, Carbohydrates of Bovine –, 188  
 LANDAU S. N 290  
 Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, 86  
 Landesverteidigungsrat, C 102  
 LARDY H. A. V 370  
 LARINKARI J. N 205  
 Laser Raman Spectroscopy, B 75  
 Lateinamerikanische Handelskammer in der Schweiz, C 102  
 LAUER K. F. N 173  
 LAUFFENBURGER R. C 343  
 Laval-Universität, Québec (Canada), C 310; V 169  
 LAVES F. C 371  
 LAVINE R. B. C 130  
 Lebensmittel; 4. Europäisches Symposium, in Prag, 6. bis 9. Juli 1971, N 69  
 Lebensmittel. Fortschritte in der Verfahrenstechnik der Lebensmittelverarbeitung mit besonderer Berücksichtigung der Proteine, Enzyme und Aromen; 4. Europäisches Symposium, in Frankfurt am Main, 25. bis 28. November 1971, N 205, 373  
 Lebensmittelbuch; Schweizerisches –, 2. Band, Teil II, 4. Lieferung, B 136; Band 2, Teil 2, 5. Lieferung, B 178  
 Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie, Fachgruppe –, N 69, 373  
 Lebensmittelchemie; Handbuch der –, Band VIII, Teil 1 und 2, B 178  
 Lebensmittelingenieur; Der –, eine neue Studienrichtung, N 206  
 Lebensmitteln, Fette als funktionelle Bestandteile von –, N 205, 254  
*Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, N 255  
 Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie, Schweizerische Gesellschaft für –, N 254, 255  
 Leder, 100 000 Jahre –, B 105  
 LEHNER A. M 176  
 LEHNER H. N 71, 174  
 Lehrbuch der organischen Chemie, C 254

Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie, B 137, 210  
 Lehrbuch der physikalischen Chemie, C 254  
 LEISI H.-J. C 68  
 LEISINGER T. C 204  
 Leitfaden der Farbstoffchemie, B 209  
 LE MAGNEN J. N 374  
 LEPETIT, C 101  
 LERCH P. 325  
 Letters to the editor, N 311  
 LEVRAT B. C 204  
 Leybold-Heraeus AG, Zürich, 316, 348  
 Licentiate of the Institute of Rubber Industry (LIRI), N 206  
 LICHTENBERGER, C 343  
 LICHTENSTEIGER W. C 130  
 LIEBIG, C 343  
 LIEBMANN H. N 102, 373  
 Ligand Field Problem, Breakdown of the Hybridization Theory and the –, 109  
 LIN H. V 275  
 Lindex-Handelsgesellschaft mbH, München, N 174  
 linear free energy relationships, On the analysis of oxidative deamination with the help of the HAMMETT relationship and other –, 403; V 412  
 LINNEMANN F. 222  
 Lipidbiochemie, Enzyme in der –, N 311  
 Lipoid, Protein- – -Wechselwirkungen in Zellmembranen, V 280  
 Literatur, Chronik – Information –, 383  
 Literatur-Recherchen in der organischen Chemie, Neue Möglichkeit für –, 315  
 Lithium-vinylcuprate, Stereospezifische Olefinsynthese *via* –, V 416  
 Arthur D. Little S.A., Beratungsorganisation, Brüssel, N 175  
 – Schulungskurs in Cambridge (USA), August bis November 1971, N 175  
 Liver, Properties and Regulation of Rat – Pyruvate Carboxylase, V 370  
 LOELIGER H. 330  
 Look Backward at the "Gestation of a Digital Process Control System", A –, 161  
 LOOSLI H. H. C 130  
 Lösung, Zum Mechanismus der reduktiven Spaltung von Azoverbindungen in saurer –, V 419  
 Lösungsmitteln, Nukleophile Substitution in dipolar-aprotischen –, V 419  
 LOTH K. V 250  
 LUCKEN E. A. C. V 411  
 LUDI A. N 204  
 Luftverunreinigung und Wasserverschmutzung, Mettler-Waagen im Einsatz gegen –, 428  
 Lumière S.A., Lyon, N 422  
 Lutein, Absolute Konfiguration von Xanthophyll (–), 192  
 LÜTHI M. 383; M 35, 256, 337  
 2,5-Lutidinreihe, Hofmann-1,6-Eliminierung in der –, 238

## M

- MAAG H. 407
- MAC 71, Internationale Ausstellung für chemisches Apparatewesen, 14. bis 20. Oktober 1971, in Mailand, N 255
- MAC '72, Mailand, N 205
- Machevo, Internationale Fachmesse mit Installationen, Apparaturen, Instrumenten und Zubehör der Verfahrensindustrie, in Utrecht, 14. bis 21. Oktober 1971, N 131, 311
- macromoléculaire; Chimie -, tome 1, B 295
- Macromolecules; IX. IUPAC Microsymposium on -: Thermodynamics of Interactions in Polymer Solutions, in Prag, 6. bis 9. September 1971, N 205
- MADELUNG O. N 34
- MADEY T. E. N 103
- Magnetic Resonance; IV. International Symposium on -, in Israel, 24. bis 31. August 1971, N 205
- Magnetic Resonance Spectra of N-Alkyl and N-Aryl Salicylaldehydes, Infrared and Proton -, 194
- Makromoleküle, Evolution der -, C 420
- Makromoleküle; Internationales Symposium über -, in Helsinki, 2. bis 8. Juli 1972, N 205
- Makromolekülen; Die Röntgenkleinwinkelstreuung, ein Verfahren zum Studium von kolloiden Systemen und -, V 96
- Makromolekülen, Statistische Thermodynamik von Bindungsgleichgewichten an -, V 64
- Maleinimiden, Neuartige Addukte aus - und Schiff-Basen durch «dipolare Spiro-Bisaddition», 227; V 247
- Management; Internationales -: Programm für die Petrochemische Industrie, N 175
- Manchester Institute of Science and Technology, N 421
- MANI P. C 130
- MARCANTONATOS M. C 290; V 250
- MARINCEK B. N 206
- MARITZ F. 393
- MARKS C.H. 161
- MARSHALL R. E. N 255, 421
- MARTI E. V 342
- MARTI J. T. C 32
- MARXER A. C 102
- Maschine-Rechenautomat, Probleme der Kopplung -, 144; M 36
- Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds, B 425
- Mass Spectrometry, Topics in Organic -, B 139
- Massenspektrometrie als Methode der chemischen Grundlagenforschung, 21
- massenspektrometrische Fragmentierungsverhalten polyfunktioneller Alkane; Das -: Spermidin, V 414
- massenspektrometrische Zerfallsreaktionen bei  $\alpha,\omega$ -disubstituierten Alkanen, Neuartige -, V 251
- MAT 111 «Gnom» GC/MS System for GC-Identification and Organic Research Projects, 76
- MAT 311 Double Focusing Mass Spectrometer, 76
- Materialprüfungen der Technik, Schweizerischer Verband für die -, N 131, 373; V 94
- Materialprüfungs- und Versuchsanstalt, Eidgenössische - (EMPA), C 67, 203, 254; N 373; V 289
- Materialwissenschaften, ETH-Kolloquium für -, N 373; V 94
- Matériaux, Association Suisse pour l'Essai des -, N 373
- Materie, Selbstorganisation der -, C 420
- Mathematics for Chemists, B 211
- MATHEWS J. C 31
- MATHIEU J. C 32
- MATTHEWS P.B.C. C 130
- MAYER H. N 421
- MAYNARD C. H. N 344
- mécanisme cinétique de l'hydrolyse de l'orthophosphate dicalcique dihydraté en hydroxylapatite, Etude du -, 317
- mécanisme de décomposition, A propos de la stabilité et du - des composés tétraorganiques du titane, 326
- Mécanisme d'hydrolyse acide des diazoalcanes, V 250
- Mécanisme de protonation des diazocétones primaires, V 249
- mécanismes et spectroscopie; Structures, -, B 107
- Mechanism of Action of B<sub>12</sub> Coenzyme, Studies in the -, V 198
- Mechanism in Organic Chemistry, B 426
- Mechanism and Stereochemistry of Amine Alkylation, N-Oxidation, of N-Cyanation and of Related Reactions, On the -, V 282
- Mechanisms, Inorganic Reaction -, B 29
- Mechanisms of Molecular Migrations, Vol. 3, B 427
- Mechanisms; Organic Reaction -, 1969, B 136
- Mechanisms, Problems in Organic Reaction -, B 74
- Mechanismus, Konstitution und - bei der Chemilumineszenz zyklischer Diacylhydrazide, 261
- Mechanismus der reduktiven Spaltung von Azoverbindungen in saurer Lösung, Zum -, V 419
- Mechanismus und Stereochemie der Urocanase-Reaktion, Zu -, V 411
- Mechanismus und Stereochemie der Wittig-Reaktion mit «reaktiven» Yliden, V 171
- Mechanismus, Studien über den katalytischen - von Chymotrypsin, V 28
- MECHOULAM R. N 174
- Medaille, Goldene Voigtländer- -, C 420
- Medaille, Jean-Servai-Stas- -, C 289
- Medaille, Abraham-Gottlob-Werner- -, C 371
- Medaille, Alfred-Werner- -, C 203
- Medaille, Flückiger- -, C 371
- Medaille, Paracelsus- -, C 203
- Medaille, Robert-Haller- -, C 173
- Medaillen berühmter Chemiker an der ILMAC 71, C 343
- Medex 71, Internationale Fachausstellung mit Fachtagungen für medizinische Elektronik und Bioengineering, in Basel, 9. bis 13. März 1971, N 33
- Medikamente, Der Weg der - vom Hersteller über die Verteiler zum Verbraucher, N 290
- Medizin, Der organische Chemiker als Wegbereiter der Biochemie und -, V 288
- medizinischen Wissenschaften, Schweizerische Akademie der -, C 130
- MEHL W. C 32
- MEIER H. N 204
- MEIER M. N 174
- Mellon Institute, Pittsburgh (Pennsylvania), V 283
- Membrane Phosphatase on Cation Movements in Red Cells, The Effects of Substrates of the -, V 341
- Membrane System; A Spin Label Study of the Organization and Fluidity of Hydrated Phospholipid Multibilayers—a Model -, 349
- Membranes and Ion Transport, Vol. 2 und 3, B 209
- 2-Menthen-Systeme, N-heterozyklische Modifikation des -, 365
- MERBACH A. C 204
- E. Merck AG, Darmstadt, 40; N 205
- Merckoquant, Teststäbchen zum Nachweis von Kationen -, 40
- mercure, Séparation de traces de cuivre (II) par réduction sur goutte de - en milieu sulfocyanure et ses applications, V 408
- MESSNER O.H.C. N 132
- Messung gasförmiger Emissionen - Infrarotspektrometrische Bestimmung organischer Verbindungen, N 344
- Metal Complexes, Polarography of -, B 380
- Metal Complexes, Thermochemistry of Transition -, B 106
- Metall, Konservierungsprobleme bei korrodierten Alttertümern aus -, V 94
- Metallatom, Optische Aktivität am asymmetrischen Übergangs-, V 284
- Metallhütten- und Bergleute, Gesellschaft Deutscher - (GDMB), N 69
- d<sup>9</sup>- und d<sup>10</sup>-Metallionen, Radikalkomplexe von -, V 241
- métalliques, Etude de la séparation rapide de traces - sur le verre sodocalcique, 125
- métalliques, Quelques exemples de stéréosélectivité dans les complexes -, V 242

- Metallized Surface, The Importance of the – for the Immunoelectroadsorption Method, V 411
- Metallkunde, Deutsche Gesellschaft für –, N 102
- Metall-Olefin-Komplexe, Chemie der –, B 293
- metallorganischen Komplexverbindungen, Substitutionsreaktionen höherer Ordnung von –, V 242
- Metalloxide, Eine neue Methode zur Herstellung einiger komplexer –, V 243
- metallverarbeitenden Industrie, Isotopenanwendung in der –, N 344
- Metallwerke Selve & Co., Thun; Schweizerische –, C 130
- Metals, Catalysis of Gas Reactions by –, B 259
- Methode zur Herstellung einige komplexer Metalloxide, Eine neue –, V 243
- Methode, Massenspektrometrie als – der chemischen Grundlagenforschung, 21
- Methoden der Analyse in der Chemie, Band 9, B 379; Band 11, B 379; Band 12, B 371
- Methoden der enzymatischen Analyse, B 135
- Methoden der organisch-chemischen Synthese, Neue –, V 418
- Methoden der präparativen organischen Chemie; Neuere –, Band IV, B 38
- Methodenlehre und Grundlagenwissenschaft in der Chemie, N 311
- Methods in Free-Radical Chemistry, Vol. 1 und 2, B 378
- Methods, Physical – of Chemistry, B 378
- 5-Methyl-4-hydroxy-3-furoanon und Alginetin aus Pentosen und Vitamin C, Bildung von –, V 369
- N-Methyl-äthylidenimin, Mikrowellenspektrum von –, V 410
- Mettler Instrumente AG, Greifensee-Zürich, 296, 428; V 343
- Mettler-Forschungspreis 1971, V 343
- Mettler-Waagen im Einsatz gegen Luftverunreinigung und Wasserverschmutzung, 428
- Mexikanische Chemische Gesellschaft, C 310
- MEYER R. N 372
- MEYER-BOLLER U. C 68
- MICHEL U. V 418
- Microbial Control in Pharmaceutical and Cosmetic Preparations, N 255
- microdiffusion, Séparation de traces de bore par – et ses applications, V 408
- Microwave Molecular Spectra, B 137
- MIESCHER F. C 204
- Friedrich-Miescher-Preis 1971, C 204
- Mikroanalytiker, Gesellschaft Schweizerischer –, M 35; N 71
- Sommertagung in Carouge/Genf, 5. und 6. Juni 1971, N 174
- Mikroskopie, Interferenzkontrast – weist Kernspuren in Festkörpern nach, 108
- Mikrowellenspektrum von N-Methyl-äthylidenimin, V 410
- Milchproduzenten, Zentralverband schweizerischer –, C 343
- Milchproteinen, Die Eignung von – zur Herstellung proteinreicher Teigwaren, V 369
- Milchwirtschaft, Eidgenössische Forschungsanstalt für –, Bern-Liebelfeld, C 130
- Milieu 71, Internationale Fachmesse für Installationen und Apparaturen für die Gebiete Oberflächenwasser, Abwasser, Trinkwasser, Luftverschmutzung, Müllverwertung, Abfallvernichtung und Lärmbekämpfung, in Utrecht, 14. bis 21. Oktober 1971, N 131, 311
- Milk Proteins, B 424
- MILLER J. C 290
- MINDER W. C 68, 130
- Mineralogische Gesellschaft, Deutsche –, C 371; N 69
- Mischen, Fördern; Trocknen, Kristallisieren, Trennen, N 255
- Mise en évidence d'une participation inattendue de la fonction carboxyle au moyen de I' [<sup>18</sup>O], V 250
- MISLIN G. C 420
- Mitochondrial Nucleic Acids, Structure and Function of –, 114
- Mitteilungen aus Industrie und Handel, 40, 76, 107, 140, 180, 212, 260, 296, 315, 347, 380, 428
- Mitteilungen, Kurze –, 26, 59, 92, 121, 168, 188, 222, 269, 307, 330, 361, 381, 383, 398; M 35; N 311
- Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, M 34, 71, 103, 132, 175, 206, 255, 290, 310, 374, 422
- Mo Y. K. V 275
- Modell des visuellen Systems, Kohärent-optische Zeichenerkennung als –, V 277
- Modellen, Suche nach – für Coenzym-B<sub>12</sub>-abhängige enzymatische Reaktionen, V 411
- Modern Reactions in Organic Synthesis, B 209
- MOEDRITZER K. N 175
- MOHLER H. 381, 382
- moléculaire, Etude d'un amplificateur – monotherme à charbon et oxyde d'étain, 234; V 250
- Molecular Migrations; Mechanisms of –, Vol. 3, B 427
- Molecular Spectra, Microwave –, B 137
- Molecular and Subcellular Biology; Progress in –, Vol. 1, B 138
- Molecular Thermodynamics, an Introduction to Statistical Mechanics for Chemists, B 427
- Molécule, Spectroscopies de la –, B 209
- molécules bicyclique pontées fluorées; Les –, aspect synthétique, V 247
- Molecules, Measurements, Meanings, a Laboratory Manual in Biochemistry, B 377
- Molecules; Transfer and Storage of Energy by –, Vol. 3, B 135
- Molecules, Vibrating –, B 424
- Molekeln, Eigenschaften von Atomen und –, B 105
- Molekularbiologie, Biochemie and Biophysik, Vol. 8, B 294
- Molekularbiologie und Biophysik, Interdisziplinäre Forschung und Forschungsausbildung in –, C 32
- Molekulare Umlagerungen in der Heterotricyclodecan-Reihe, V 418
- Molekularer Mechanismus der Virusreproduktion, C 420
- Moleküle, Aromatische Übergangszustände und die Reaktivität geometrisch wohldefinierter –, 297
- Moleküle; Aufbau und Eigenschaften der Kerne, Atome und –, B 136
- Moleküle, DARWIN und die –, C 420
- Moleküle, elektronische Struktur und Geometrie der –, C 372
- Moleküle, Die elektronische Struktur einfacher stickstoffhaltiger –, V 240
- Moleküls mit C<sub>s</sub>-Symmetrie, Einfluß der Coriolis-Wechselwirkung auf die Rotationsstruktur von zwei zufällig entarteten Grundtönen eines –, V 409
- Molekülzustände, Ein computergesteuerter Spektrograph zur Aufnahme von Spektren kurzlebiger –, V 253
- MOLL H. C 204; V 250
- Monographien über Themen der Naturstoffchemie, Band 9, B 138
- Monoterpenes, "Odd" –, V 287
- Monsanto Company, St. Louis (USA), N 175
- Montanistische Hochschule Leoben (Österreich), C 67
- MOOR H. C 130
- MOSER P. 393
- MOSKALYK R. C 289
- Mucoide von Zelloberflächen, Über –, 10
- MÜLLER H. C 420
- MÜLLER H. H. C 372
- MÜLLER K. A. C 68
- MÜLLER M. V 246
- MÜLLER P. V 246, 419
- MÜLLER R. N 71
- MÜLLER S. C 68
- Müller & Krempel AG, Handelshaus für Flaconnage, Glas und Apparate für Laboratorien, Bülach, C 32
- Hartmann-Müller-Preis, C 420
- MURALT A. VON, C 101
- MURY B. M 36
- MUSGRAVE W.K.R. N 33
- MUSSO H. N 69
- Musterkarten, Neue Farbstoffe und –, 107, 140, 212, 260, 316, 347, 380
- Mustermesse, Schweizer –, M 175, 274, 336, 337; N 33, 69, 102, 131, 290, 344



Mutagen, European Environmental – Society, V 197  
Mutterkornalkaloide, C 68

## N

N-heterozyklische Modifikation des 2-Menthen-Systems, 365  
N-Methyl-äthylidenimin, Mikrowellenspektrum von –, V 410  
N-Oxidation, of N-Cyanation and of Related Reactions; On the Mechanism and Stereochemistry of Amine Alkylation, –, V 282  
Nachrichtentechnische Gesellschaft im VDE, N 34  
Otto-Nägeli-Preis des Schweizerischen Nationalfonds, C 173  
NASSENSTEIN H. N 33, 69  
National Bureau of Standards, Washington, N 103  
National Eye Institute (U.S.A.), 405  
National Institute of Health, V 370  
National Institute of Health, Bethesda (Maryland), Laboratory of Chemistry NIAMD, N 204; V 288  
National Institute of Mental Health, 405  
National Research Council of Canada, 349; V 283  
– Biochemistry Laboratory, Ottawa, 349  
National Science Foundation of U.S.A., V 283, 370  
Nationaler Forschungsrat, C 130  
Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Schweizerischer –, 26, 54, 124, 153, 194, 222, 223, 238, 247, 306, 325, 332, 334, 336, 362, 403; C 68, 102, 173; V 252, 415  
Natural Products; VIII. International Symposium on the Chemistry of –, in New-Delhi, 6. bis 12. Februar 1972, N 205, 373  
Naturforschende Gesellschaft; Schweizerische –, C 102; N 311  
Naturstoffe, Arbeiten auf dem Gebiete der Strukturbestimmung und der Synthese wichtiger organischer –, C 67  
Naturstoffchemie, Neue Ziele in der –, V 288  
Naturstoff-Symposium; 8. Internationales –, in New Delhi, 6. bis 12. Februar 1972, N 205, 373  
Naturwissenschaftler vor der religiösen Frage, Der –, B 209  
NC-Maschinen – Fachwörter und Definitionen, N 70  
NEF H. C 68  
NELKE J. M. 397  
NERNST, C 253  
Nestlé; La Tour de Peilz, Laboratoire de contrôle de la Société d'Assistance Technique pour les Produits –, V 368  
Netzsich Gerätebau GmbH, V 343  
Neuartige Addukte aus Maleinimiden und

Schiff-Basen durch «dipolare Spiro-Bisaddition», 227; V 247  
Neuartige massenspektrometrische Zerfallsreaktionen bei  $\alpha, \omega$ -disubstituierten Alkanen, V 251  
Neue Methoden der organisch-chemischen Synthese: Darstellung von Alkylhalogeniden mit Hilfe von Carbodiimidiumhalogeniden, V 418  
Neuere Aspekte in der Chemie der Indolalkaloide, 394  
Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Band VI, B 38  
New Directions in Organic Chemistry, B 138  
NEWTON, C 343  
NGUYEN QUANG LAN, V 243  
Ni(II)-Aquoions, Die Deprotonierung des – (Stopped-Flow-Methode), 401; V 407  
NICOD J.-D. 141; M 36  
NIEDERER A.R. V 289  
NIGGLI A. C 102  
niobium (V), Composés d'addition des halogénures de – et de tantale(V), 222; V 245  
nitrates alcalins fondus; Propriétés redox de –: étude électro-chimique, V 407  
Nitren-Azo-Addukte, V 245  
Nitrenes, B 211  
Nitrenes, Rearrangements of Aromatic Carbenes and –, V 250  
Nitrilen aus Carbonsäuren, Einstufige Herstellung von –, 94  
nitriles; Stabilité relative des composés de chlorures avec quelques éthers, sulfures et –, 222; V 245  
Nitro and Nitroso Groups; The Chemistry of the –, Teil II, B 139  
Nitroacetylene, Die Chemie der Inamine und –, V 286  
Nitrogen and its Compounds; Analytical Chemistry of –, Part I, B 424  
Nitrogen Fixation, Dinitrogen Complexes and –, V 240  
NITSCH W. N 204  
NITSCHMANN H. 382, 383; M 35  
NMR Chemical Shifts, Compilation of Reported  $F^{19}$  – 1951 to Mid-1967, B 135  
NMR Spectroscopy, An Introduction to  $F^{19}$  –, B 135  
NMR-Spektroskopie, Strukturelle Untersuchungen an Calcitonin M mit hochauflösender –, V 252  
Nobelpreis für Chemie – 1971, C 372  
– 1967, C 420  
– 1962, C 173  
– 1954, C 102  
– 1948, C 421  
– 1946, C 254  
– 1937, C 254  
– 1915, C 68  
Nobelpreis, Friedens- – 1962, C 102  
Nobelpreis für Medizin 1971, C 371

Nobelpreis für Physik 1971, C 372; 1958, C 173; 1930, C 28; 1915, C 290  
Nobelpreisträger in Lindau; 21. Tagung der –, 28. Juni bis 2. Juli 1971, N 131  
Nobelpreisträgern, Medaillen von –, C 343  
Nobel-Stiftung, C 421  
NOMARSKI, 108  
Nomenklatur der Anorganischen Chemie, Deutsche Kommission für die –, N 175  
Non-enzymatic biogenetic-like steroid synthesis, C 32  
NORTHROP J.H. C 254  
Northwestern University, Medical School, Department of Biochemistry, Chicago, 405, 412  
NOUR EL DIN H.A. C 372  
NOWEA, Düsseldorfer Messegesellschaft, N 70, 174, 205, 255, 290  
Nuclear Fuel Cycle, Analytical Methods in the –, N 344  
Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy; 2nd International Symposium on –, an der Universität von Surrey (England), 3. bis 7. Juli 1972, N 422  
Nuclear Measurements; International Symposium of Research Materials for –, in Gatlinburg (Tennessee), 5. bis 8. Oktober 1971, N 174  
Nuclear Polarization, Chemically Induced Dynamic – during some Thermal and Photochemical Reactions, V 98  
nuclear quadrupole coupling constants,  $^{35}\text{Cl}$  – and the electronic structure of  $\alpha$ -chloro ketones, V 411  
Nucleic Acids, Structure and Function of Mitochondrial –, 114  
NUESCH P. C 310  
Nukleophile Substitution in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln, V 419  
NUSSBAUMER R. 88

## O

$^{17}\text{O}$ -markierten Cu (II)-Picolinaten und Cu (II)-Oxychinolinaten in magnetisch verdünnten Einkristallen, ESR-Untersuchungen an –, V 252  
OBATA N. 407  
Oberflächenbehandlung, Fortschritte der – mit besonderer Berücksichtigung der Korrosionsfestigkeit und anderer Eigenschaften von Schutzschichten, N 34  
Oberflächenstruktur fester Stoffe und Adsorption aus der Gasphase, N 33  
Oberflächenwellen («Subwellen»); Interferenz, Beugung und Holographie mit –, V 100  
O'BRIEN R.D. N 103  
OBRIST, N 70  
OCCA, 23. Fachausstellung der Farben- und Druckfarbenindustrie, in London, 17. bis 21. April 1972, N 421  
"Odd" Monoterpenes, V 287

## XXVIII

- OESCHGER H. C 102  
Ohio State University, Columbus (Ohio), C 420  
OHLOFF G. N 372  
Oil and Colour Chemists' Association (OCCA), N 421  
OLAH G.A. N 131; V 275  
Olefinsynthese *via* Lithium-vinylcuprate, Stereospezifische -, V 416  
Oligomeric Peptides Derived from L-Isoleucine, Conformation in Solution of Some -, 236  
OLLIS W.D. N 344  
Ölschiefer der Green-River-Formation, V 342  
Olympia-Messegelände, London, N 70, 255, 421  
OPPOLZER W. V 418  
Optical Activity: Electronic Principles and Stereochemical Applications, V 197  
Optical and ESR Spectra; High Temperature Redox Reactions, - and Oxidation States of Transition Metal Ions in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V 130  
Optische Aktivität am asymmetrischen Übergangsmetallatom, V 284  
optische Eigenschaften von festen und geschmolzenen Elektrolyten, Elektrische und -, V 241  
optische Zeichenerkennung, Kohärent- - als Modell des visuellen Systems, V 277  
ordinateur, Organisation d'un -, 141, M 36  
ordinateur-spectromètre de masse, Couplage -, 149; M 36  
ORÉANS M. M 176, 275  
Organic Analysis; Photometric -, Part 1, B 294  
Organic Chemistry, Vol. 17, B 296  
Organic Chemistry; Advances in -: Methods and Results, Vol. 7, B 39  
Organic Chemistry and Biochemistry, Separation Methods in -, B 379  
Organic Chemistry, Dipole Moments in -, B 427  
Organic Chemistry, An Introduction to Modern Experimental -, B 296  
Organic Chemistry, Mechanism in -, B 426  
Organic Chemistry of Peptides, The -, B 259  
Organic Chemistry; Progress in Physical -, Vol. 8, B 377  
Organic Chemistry; Technique of -, Vol. IX, B 137  
Organic Compounds, Adsorption of - on Electrodes, B 425  
Organic Compounds; Determination of -: Methods and Procedures, B 208  
Organic Mass Spectrometry, Topics in -, B 139  
Organic Reactions, Vol. 18, B 293  
Organic Reaction Mechanisms, 1969, B 136  
Organic Reaction Mechanisms, Problems in -. B 74  
Organic Solvents, B 425  
Organic Synthesis, Modern Reactions in -, B 209  
Organic Syntheses, Survey of -, B 314  
organic tertiary chlorides, <sup>35</sup>Cl nuclear quadrupole coupling constants and the electronic structure of -, V 411  
Organic Transformations; Selective -, Vol. 1, B 107  
organique, Spectroscopie d'absorption aux composés -, B 293  
Organisation d'un ordinateur, 141; M 36  
Organisch-Chemische Experimentierkunst, B 138  
organisch-chemischen Synthese, Neue Methoden der -, V 418  
Organische Chemiker als Wegbereiter der Biochemie und Medizin, Der -, V 288  
Organische Synthesen im Plasma von Glimmentladungen, V 66  
organischen Chemie, Grundlagen der -, B 73, 426  
organischen Chemie, Lehrbuch der -, C 254  
organischen Chemie; Neuere Methoden der präparativen -, Band IV, B 38  
organischen Chemie, Neue Möglichkeit für Literatur-Recherchen in der -, 315  
organischen Synthese, Ein Beispiel zur Anwendung der schnellen Flüssigchromatographie in der -, 405; V 416  
organischer Verbindungen, Infrarotspektrometrische Bestimmung -, N 344  
Organization and Fluidity of Hydrated Phospholipid Multibilayers; A Spin Label Study of the -, a Model Membrane System, 349  
Organometallic Chemistry; 5th International Conference on -, in Moskau, N 174  
Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth, B 211  
Organometallic Compounds; Characterization of -, Part II, B 376  
Organometallic Reaction, Band 2, B 346  
Organometallic Reactions, Vol. I, B 294  
Organosilicon Heteropolymers and Heterocompounds, B 37  
orthophosphate dicalcique dihydraté en hydroxylapatite, Etude du mécanisme cinétique de l'hydrolyse de l' -, 317  
Osaka University, Department of Fermentation Technology, N 373  
OSTER O. 27; Erratum 76  
Österreichisches Chemiefaser-Institut, Wien, N 174  
OTT R. C 420  
Oxa-propellane, Ein neuartiger Zugang zu -, V 417  
Oxidation States of Transition Metal Ions; High Temperature Redox Reactions, Optical and ESR Spectra and - in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V 130  
oxidative deamination, On the analysis of - with the help of the HAMMETT relationship an other linear free energy relationships, 403; V 412  
Oxiren als Zwischenprodukt der photochemischen Wolff-Umlagerung, V 249  
Oxyalkylation d'hydantoines monocycliques au moyen de combinaison époxydées, V 247  
oxydation de quelques amalgames dilués en présence de traces d'oxygène, Etude chronopotentiométrique de l' -, 61  
Oxydation, Chromsäure- - in der Benzocyclenol-Reihe, V 245  
oxydation perborique de l'indole; Autoassociation, scission et action du DDVP sur l' -, V 250  
oxyde d'étain, Etude d'un amplificateur moléculaire monotherme à charbon et -, 234; V 250  
oxygène, Etude chronopotentiométrique de l'oxydation de quelques amalgames dilués en présence de traces d' -, 61  
oxygène moléculaire, Photooxydation des dihydropyridines par l' -, V 416
- ### P
- $\pi$ -Electron Systems, Structure and Reactivity of Polycyclic Cross-conjugated -, V 128  
pH-Messung in wasserfreiem Fluorwasserstoff, V 244  
PACHECO H. N 174  
Packaging Industry; Internationales Symposium «Raw Materials, Chemicals, Plastics, Additives and Know-How for the European -», in Brüssel, 22. und 23. März 1972, N 255  
Paper Chromatography, Vol. II, B 379  
Paper Chromatography and Electrophoresis, B 379  
Paracelsus-Medaille 1971 der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, C 203  
Paracelsus-Medaillen, C 343  
Paracyclophane; Azaanaloga der -, 1. Mitteilung, 238; 2. Mitteilung, 308  
Parfumerie française, Syndicat national de la -, N 174  
PARTHE E. C 289  
PASTEUR L. C 343  
PAULING L. C 102  
PEDROLI R. C 290  
Penicillin; Synthesis of -, Cephalosporin C and Analogs, B 138  
Pentosen und Vitamin C, Bildung von 5-Methyl-4-hydroxy-3-furanon und Alginetin aus -, V 369  
Peptides, Conformation in Solution of Some Oligomeric - Derived from L-Isoleucine, 236  
Peptides, The Organic Chemistry of -, B 259  
perborique; Auto-association, scission et action du DDVP sur l'oxydation - de l'indole, V 250

- Periodical Title World Abbreviations, International List of -, N 71
- Perkin-Elmer AG, Zürich, V 369
- Pesticide Biochemistry and Physiology*, N 103
- PETERS T. C 102
- Petrochemische Industrie, Management-Programm für die -, N 175
- Petroleum, Institute of -, N 344, 373
- The Computer Sub-Group and the Gas Chromatography Discussion Group, N 344, 373
- PFAENDLER H. R. 88
- Pfaudler-VS-Rührwerkantriebe, 108
- Pflanzen, Chemotaxonomie der -, C 420
- Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel; Chemie der -, Band 2, B 74
- PFT-<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, 8. Mitteilung, 168
- Pharma Information, N 70
- Pharmaceutical Industries' Association in the E.F.T.A. (P.I.A.), N 70
- Pharmaceutical Society of Great Britain, N 255, 421
- Pharmacie Mondiale*, C 101
- pharmakognostisch-chemische Analyse, Die -, B 377
- Pharmazeutische Gesellschaft, Polnische -, C 420
- pharmazeutischen Chemie, Lehrbuch der -, B 137, 210
- Phase Equilibrium in Process Design, B 377
- Phasengrenzen, Berechnung von - mittels thermischer Methoden im Vergleich zur thermischen Analyse, V 342
- Phenoxyradikale, Chlorierte -, V 250
- Philips Electronic Instruments, New York, N 422
- PHILIPSBORN W. v. 194
- Phosphatase, The Effects of Substrates of the Membrane - on Cation Movements in Red Cells, V 341
- Phospholipid Multibilayers; A Spin Label Study of the Organization and Fluidity of Hydrated -, a Model Membrane System, 349
- Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth: The Heterocyclic Derivatives of -, B 209
- photoassociation des spiropyranes en solution, Etude de la -, V 63
- Photobiologie; VI. Internationaler - Kongreß, in Bochum, 21. bis 25. August 1972, N 103
- Photochemical Reactions, Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization during some Thermal and -, V 98
- Photochemie alkylsubstituierter 1,2-Dihydronaphthaline, Zur -, V 417
- Photochemie von 10-Formyl- $\Delta^{1,9}$ -octalon-(2)-dimethylacetal: ein neuartiger Zugang zu Oxa-propellanen; Die -, V 417
- Photochemie von stickstoffhaltigen kleinen Ringen, Zur -, V 248
- photochemischen Wolff-Umlagerung, Oxidien als Zwischenprodukt der -, V 249
- Photochlorination of small ring hydrocarbons, V 418
- Photocycloadditionen, Zweistufige Singulett- -, 230; V 248
- Photo-Electron Spectrometry of Inorganic Solids, 213; V 241
- Photofragmentierung aus höher angeregten Singulett-Niveaus? V 416
- Photographische Gesellschaft, Wiener -, C 420
- Photographisches Kolloquium der ETH, Zürich, N 32, 69, 131, 174, 204, 372, 421; V 29, 100, 277
- Photoisomerisierung von 3,20-Diäthylen-dioxy-11-oxo- $\Delta^{14,5\alpha}$ -pregnen, V 418
- Photoisomerisierung von o-substituierten Benzaldehyden, Über die -, V 418
- Photolyse von 9,10-Äthanoanthracen-11-on (I), 121
- Photolyse und Thermolyse überbrückter 1,5-Diene, V 248
- Photometric Organic Analysis, Part 1, B 294
- Photooxydation des dihydropyridines par l'oxygène moléculaire, V 416
- Physical Methods of Chemistry, B 378
- Physical Organic Chemistry; Progress in - Vol. 7, B 377
- Physik, Schweizerisches Komitee für -, C 102
- Physik in unserer Zeit*, N 175
- Physikalische Chemie, Teil II: Aufbau und Eigenschaften der Kerne, Atome und Moleküle, B 136
- Physikalische Gesellschaft, Deutsche -, N 34
- Physikalische Grundlagen für Dosimetrie und Strahlenschutz, B 424
- physikalische organische Chemie; I.U.P.A.C.-Konferenz über -, in Crans-sur-Sierre, 3. bis 8. September 1972, N 290
- physikalischen Chemie, Lehrbuch der -, C 254
- Physikalisch-Medizinische Gesellschaft Würzburg, C 101
- Physiker; Taschenbuch für Chemiker und -, Band III, B 105
- Physiologische Arbeitsgestaltung, C 31
- Phytochemistry; Progress in -, Vol. 2, B 106
- PIERARD J. M. 60
- PRESCH, 108
- Pigmenten, Wechselwirkung zwischen - und Bindemittel bei Anstrichstoffen im flüssigen Zustand, N 70
- PIKE A. 397
- PIKE D. 397
- PINO P. 238
- PIRON C. C 289
- Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie, Göttingen, C 420; V 370
- Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München, B 105
- Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, N 372, 421
- Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Chemie, Heidelberg, V 66
- Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen, N 131
- Max-Planck-Institut für Virus-Forschung, Tübingen, 77
- Plants, A Handbook of Alkaloids and Alkaloid-Containing -, B 39
- Planung und Systemtechnik, N 70
- Plasma, Organische Synthesen im - von Glimmentladungen, V 66
- Plasma-Aldosteron-Bestimmung, Methodik der -, C 101
- Plasmaerzeugung durch Hochfrequenz, 347
- Plast 72; Internationale Schau in Mailand, 10. bis 12. Oktober 1972, N 373
- Plastics and Elastomers; 17th International Congress of -, in Mailand, 10. bis 12. Oktober 1972, N 373
- Plastics and Synthetic Rubbers, B 295
- Plastidiale DNS und extrachromosomale Vererbung, 47
- Pleioleuca talbotii*, Über die Alkaloide aus -, V 251
- POCHON M. M 176, 275
- polarer Flüssigkeiten, Über die Absorption - im fernen Infrarot, V 409
- Polarization, Chemically Induced Dynamic Nuclear - during some Thermal and Photochemical Reactions, V 98
- Polarography of Metal Complexes, B 380
- Pollution, The Development in Chemical Industry with Emphasis on Air and Water -, N 131
- Polnische Pharmazeutische Gesellschaft, C 420
- Polyacrylamide Gel Electrophoresis, B 379
- Polycyclic Cross-conjugated  $\pi$ -Electron Systems, Structure and Reactivity of -, V 128
- Polymer Science and Technology; Encyclopedia of -, Vol. 12, B 178; Vol. 13, B 258
- Polymers; Symposium on New International Uses for - for Europe in 1970-1980, in Brüssel, 21. und 22. Oktober 1972, N 422
- Polytechnical University of Copenhagen, Department of Microbiology, N 422
- PORCHET J. P. V 409
- PORRET D. V 247
- PORTER F. N 372
- POYNDR T. M. N 374
- Praktikum, Kleines Chemisches -, B 376
- präparativen organischen Chemie; Neuere Methoden der -, Band IV, B 38
- Präventivmedizin, Gesellschaft für -, C 173
- Praxis - Technik - Industrie, 383
- prébiologique, L'évolution chimique -, 54
- Preis, Robert-Bing-, C 130
- Preis «Biochemische Analytik», N 71, 206
- Preis, Cannizzaro-, C 310
- Preis, Conrad- - des svcc, C 173
- Preis der Gesellschaft für Präventivmedizin, C 173
- Preis, Ernst-Karger- - 1970, C 31

- Preis, Theodor-Kocher- -, C 101  
 Preis für moderne Ernährung, Internationaler -, C 343  
 Preis, Hartmann-Müller- -, C 420  
 Preis, Otto-Nägeli- -, C 173  
 Preis des Ruzicka-Fonds mit Medaille, C 343  
 Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes auf dem Gebiete der physikalisch-organischen Chemie, M 71, 103, 132, 291  
 Preis, Marius-Tausk- -, C 101  
 Preis, Werner- - 1971, C 203  
 PRELOC V. C 254; N 32, 68  
 préparation de laboratoire, Dela- au procédé industriel: les problèmes qui se posent, V 286  
 PRICE P. B. 108  
 Primärstrukturen, Die Evolution von -, 1  
 Primary Battery; The -, Vol. 1, B 314  
 Princeton University, Princeton (New Jersey), C 173  
 PRINZBACH H. N 344  
 Prix Galien de la Recherche Pharmaceutique, C 101  
 Prix Roussel, C 31  
 Pro Aqua AG, Basel, N 344  
 Pro Aqua - Pro Vita, 5. Internationale Fachmesse für Umwelttechnik, Wasser, Abwasser, Müll, Luft, Lärm, in Basel, 8. bis 12. Juni 1971, N 33, 174  
 - 6. Internationale Fachmesse für Umweltschutz, in Basel, 11. bis 15. Juni 1974, N 344  
 Probleme der Kopplung Maschine-Rechenautomat, 144; M 36  
 Problems in Organic Reaction Mechanisms, B 74  
 Proceedings of the International Symposium on Distillation, Brighton 1969, N 34  
 Proceedings of the Symposium on Endocrinology, V 252  
 Process Design, Phase Equilibrium in -, B 377  
 PROCTOR W. 222  
 Progress in Drug Research, Band 14, B 258  
 Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 12, B 137; Vol. 13, B 295  
 Progress in Molecular and Subcellular Biology, Vol. 1, B 138  
 Progress in Organic Coatings, N 103, 311  
 Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 8, B 377  
 Progress in Phytochemistry, Vol. 2, B 106  
 PROKOP W. C 372  
 Propack; 3. Internationale Verpackungsausstellung, in Brüssel, 8. bis 13. Juni 1971, N 69  
 Properties and Regulation of Rat Liver Pyruvate Carboxylase, V 370  
 Propionaldehyd und Acetaldehyd, Die Reaktion von Inamin-Carbonylverbindungen mit -, 334  
 Propriétés redox de nitrates alcalins fondus: étude électrochimique, V 407  
 Propriétés du verre sodocalcique et son application à la séparation de quelques radioisotopes, V 244  
 Protein Sequence Determination, B 294  
 Protein-Katabolismus in Zellkernen, V 172  
 Protein-Lipoid-Wechselwirkungen in Zellmembranen, V 280  
 Proteine, Forschungsarbeit auf dem Gebiet der -, C 343  
 proteinreicher Teigwaren, Die Eignung von Milchproteinen zur Herstellung -, V 369  
 Proteins, Milk -, B 424  
 Proton Magnetic Resonance Spectra of N-Alkyl and N-Aryl Salicylaldimines, Infrared and -, 194  
 protonation, Mécanismes de - des diazo-cétones primaires, V 249  
 Public Health Research Institute of the City of New York, C 173  
 PUHAN Z. C 310  
 Pulmonale Hypertension, C 31  
 Pulsradiolyse, Aufklärung komplexer Reaktionsmechanismen durch -, V 280  
 Purinstoffwechsels beim Menschen, Pathophysiologie des -, C 31  
 Push-Pull-Cyclobutadiene, Über -, V 65  
 Pyranosen, Konformationsanalyse von - mit <sup>13</sup>C-Resonanz, 168  
 Pyridinen, Über einige Ringschlußreaktionen von Tetrazolo (1,5-b)- -, 272  
 [2.2] (2,5) Pyridinophane, Darstellung und Charakterisierung der vier isomeren -, 308  
 Pyruvate Carboxylase, Properties and Regulation of Rat Liver -, V 370
- Q**  
 quantitativen Behandlung von Festkörperreaktionen, Fortschritte in der -, V 420  
 QUATTROPANI A. C 420  
 Quecksilbercarbenoiden, Darstellung von Cyclopropan-Derivaten mit Hilfe von -, V 418  
 Queen Elizabeth Hospital, Department of Biochemistry, Birmingham, 190
- R**  
 RABENAU A. N 34  
 racémisation et échange de deutérium dans des complexes macrocycliques; Azote asymétrique: -, 330  
 Radiation Chemistry, Advances in -, Vol. 2, B 376  
 Radikalkomplexe von d<sup>0</sup>- und d<sup>10</sup>-Metallionen, V 241  
 Radioaktivität, Eidgenössische Kommission zur Überwachung der -, C 102, 173  
 Radioisotope, Einsatzmöglichkeiten der -, N 344  
 radioisotopes, Propriétés du verre sodocalcique et son application à la séparation de quelques -, V 244  
 radiolyse du système cyclohexène en phase vapeur, Formation des dimères dans la -, V 410  
 RADUNER A. N 131  
 RADUNZ H. E. 397  
 RAGAZ N. C 204  
 RAGUE SCHLEYER P. VON, N 173  
 Raman Spectroscopy, Laser -, B 75  
 RANGASWAMI S. N 205, 373  
 RAPHAEL R. A. N 69  
 RASCHDORF F. 240, 310  
 Rascher; Verlag -, Zürich, 382  
 Rat Liver Pyruvate Carboxylase, Properties and Regulation of -, V 370  
 Rauschgift, N 290  
 RCA-Laboratorium, Zürich, N 421  
 Reaction Mechanisms, Inorganic -, B 295  
 Reaction Mechanisms; Organic -, 1969, B 196  
 Reaction Mechanisms, Problems in Organic -, B 74  
 Reaction; Organometallic -, Band 2, B 346  
 Réaction du tétrachloroaurate (III) avec des dérivés triphénylés du groupe V, V 243  
 Réaction entre les  $\alpha$ -tétralones et les halogénures de trichloracétyle, 59  
 Reactions, Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization during some Thermal and Photochemical -, V 98  
 Reactions; Organic -, Vol. 18, B 293  
 Reactions in Organic Synthesis, Modern -, B 209  
 Reactions, Organometallic -, Vol. 1, B 294  
 Reactions, Free Radical Chain -, B 259  
 Reactions, The Role of Carbocations in Electrophilic -, V 275  
 Reactive Dyes, Fibre- -, B 295  
 Reactive Intermediates in Organic Chemistry, B 211  
 réactivité des dérivés chlorés du Bicyclo (3.2.1)-octène, La -, V 246  
 Reactivity of Polycyclic Cross-conjugated  $\pi$ -Electron Systems, Structure and -, V 128  
 Reaktion von Inamin-Carbonylverbindungen mit Propionaldehyd und Acetaldehyd, Die -, 334  
 Reaktion, Zu Mechanismus und Stereochemie der Urocanase- -, V 411  
 Reaktionen, Einige neue Cycloadditions- und Cycloeliminierungs- -, V 129  
 Reaktionen, Fortschritte in der quantitativen Behandlung von Festkörper-, V 420  
 Reaktionen in Mehrphasensystemen; Symposium in Tutzing (Starnbergersee), 15. bis 18. März 1971, N 69  
 Reaktionen, Suche nach Modellen für Coenzym-B<sub>12</sub>-abhängige enzymatische -, V 411  
 Reaktionen, Zyklisations- - von Acetylenketonen, V 248

- Reaktionskinetische Untersuchungen der heterogenen Gasphasenoxydation von *p*-Xylol, 398
- Reaktionsmechanismen in der anorganischen Chemie; Seminar über –, in Les Rasses (Waadt), 19. bis 25. September 1971, V 370
- Reaktionsmechanismen, Aufklärung komplexer – durch Pulsradiolyse, V 280
- Reaktionsmechanismen, Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation und ihre Bedeutung für die Untersuchung von –, N 69
- Reaktionsweise von Enaminen mit Cyclopropanen, Zur –, V 416
- «reaktiven» Yliden, Mechanismus und Stereochemie der Wittig-Reaktion mit –, V 171
- reaktiver stickstoffhaltiger Zwischenstoffe, Aus der Chemie –, V 240
- Reaktivfarbstoff – Struktur und Anwendung, B 295
- Reaktivfarbstoffe, B 295
- Reaktivität, Aromatische Übergangszustände und die – geometrisch wohldefinierter Moleküle, 297
- Reaktivität von Dicyclopentadienylnickel gegenüber Carboniumionen, Die –, V 410
- Reaktivität von Dihydroflavinen, Neuere Untersuchungen zu Struktur und –, V 413
- Reaktor AG, Würenlingen, N 373
- Reaktorforschung; Eidgenössisches Institut für –, Würenlingen, N 68, 373
- Rearrangements of Aromatic Carbenes and Nitrenes, V 250
- Rechenautomat, Probleme der Kopplung Maschine–, 144; M 36
- recherche scientifique, Fonds national suisse de la –, 26, 54, 124, 153, 194, 222, 223, 238, 306, 325, 332, 334, 336, 362; V 252
- RECHNITZ G.A. M 176, 275
- Red Cells, The Effects of Substrates of the Membranes Phosphatase on Cation Movements in –, V 341
- redox; Propriétés – de nitrates alcalins fondus: études électrochimique, V 407
- Redox Reactions; High Temperature –, Optical and ESR Spectra and Oxidation States of Transition Metal Ions in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V 130
- réduction sur goutte de mercure en milieu sulfocyanure et ses applications, Séparation de traces de cuivre(II) par –, V 408
- Reduktion, Korngrößenbestimmung von Silberhalogenid-Kristalliten durch elektrochemische –, V 29
- reduktiven Spaltung, Zum Mechanismus der – von Azoverbindungen in saurer Lösung, V 419
- REGA A. F. V 341
- Regelsysteme; 2. IFAC-Symposium über Technische Mehrgrößen–, in Düsseldorf, 11. bis 13. Oktober 1971, N 311
- REGENASS W. 36, 141
- Regulation of Rat Liver Pyruvate Carboxylase, Properties and –, V 370
- Reinhaltung der Luft; 3. Weltkongreß – und Envitec, in Düsseldorf, 4. bis 8. Juni 1973, N 205
- Reinheit chemisch einheitlicher Arzneimittelsubstanzen, Richtlinien über die –, N 70
- Reinheitsbestimmung organischer Substanzen, Quantitative –, V 342
- REISSNER J. N 206
- Rektifikation und Extraktion; Fortschritte in der Destillation, –, B 74
- Rektifikation, Extraktion; Wärmeaustausch, –, N 255
- Relative Zwischenstufen in der Biochemie, V 99
- religiösen Frage, Der Naturwissenschaftler vor der –, B 209
- REN Plastics Inc., Lansing (Michigan), N 132
- 7<sup>es</sup> Rencontres internationales de Chimie thérapeutique, in Villeurbanne (Frankreich), 8. bis 10. September 1971, N 174
- E. Renggli AG, Rotkreuz, 180
- Rensselaer Polytechnic Institute, Troy (USA), V 343
- réponse des électrodes sélectives, Influence de la constitution du milieu et des conditions opératoires sur la –, 223; V 245
- <sup>13</sup>C-Resonanz von Disacchariden mit Galactoserest, 362
- <sup>13</sup>C-Resonanz, Konformationsanalyse von Pyranosen mit –, 168
- RÉTEY J. C 203; V 411
- REUTER H. C 310
- REY M. V 416
- Rhodanidliganden, Elektronentransfer- und interne Übergänge des –, V 240
- Ribonukleinsäure, Struktur-Funktions-Zusammenhänge bei Transfer–, V 31
- Ribonukleinsäuren, Über die Sequenzanalyse an –, 181
- Ribonukleinsäuren, Transfer–, 41
- Richtsätze für die Nomenklatur der anorganischen Chemie, N 175
- RICKLI E. E. C 254
- RIEDWYL H. N 421
- RIESNER H. 397
- Rifampicin, Antibiotikum –, C 101
- RIGG R. C 68
- RIMSAITE J. V 343
- Ringene, Zur Photochemie von stickstoffhaltigen kleinen –, V 248
- Ringerweiterung von Carbstyrylen, V 247
- Ringöffnung von 6-Komplexen, Über die Stereochemie einer –, V 419
- Ringöffnungsreaktionen von Tetrazolo-(1,5-b)pyridinen, Über einige –, 272
- RIST G. 310
- RITTEL W. V 252
- ROBERTSON J. M. C 203
- Rockefeller University, New York, V 64, 411
- Department of Physical Chemistry, V 64
- RÖNTGEN, C 343
- Röntgenkleinwinkelstreuung; Die –, ein Verfahren zum Studium von kolloiden Systemen und Makromolekülen, V 96
- Röntgen-Preis, C 101
- Roots-Pumpen, 316
- ROSE J. N 373
- ROSSMANN R. H. C 173
- Rotational Energy, B 135
- Rotationsspektrum von Azulen, Angeregte Vibrationszustände im –, V 410
- Rotationsstruktur von zwei zufällig entarteten Grundtönen eines Moleküls mit C<sub>s</sub>-Symmetrie, Einfluß der Coriolis-Wechselwirkung auf die –, V 409
- ROTH W. M 275
- ROUILLER C. C 173
- ROULET L.-E. C 68
- ROULET R. C 204; V 243
- Roussel-Jouan, 27
- Roussel-Uclaf, Centre de Recherches, Roumainville (France), C 32
- ROVELLI, 76
- Royal Irish Academy, Dublin, C 254
- Royal Swedish Academy of Sciences, N 311
- Royale Institute, London, N 372
- Rubbers, Plastics and Synthetic –, B 295
- Ruhr-Universität Bochum, N 103
- Rührwerkantrieben, Schmieranlagen für Wellenabdrückungen bei –, 108
- RÜST E. C 253
- RUZICKA L. C 310, 343
- Ruzicka-Preis 1971, C 343
- RYS P. C 372
- S
- SABOZ A.L. M 176, 274
- SALADIN E. V 418
- Salicylaldehyd, Infrared and Proton Magnetic Resonance Spectra of N-Alkyl and N-Aryl –, 194
- 9<sup>e</sup> Salon International de la Chimie, in Paris/Puteaux, 19. bis 24. April 1971, N 33, 205
- Salon International de l'équipement Industriel, N 422
- Salt Chemistry, Advances in Molten –, B 426
- Salus-Haus, 27
- Sammlung Götschen, Band 3002, B 211
- SAMUEL T. C 343
- SANDOZ E.M. C 173
- Sandoz AG, Basel, 94, 107, 140, 212, 260, 316, 347, 380; C 32, 68, 173, 290, 370; N 70, 71; V 418
- Farbstoffe und Musterkarten, 107, 140, 212, 260, 316, 347, 380
- Pharmazeutische Abteilung, C 68

1. SAT, in Lausanne, 8. Mai 1971, 213, 222  
 SATTA L. N 373  
 Sauerländer AG, Aarau, 382, 383  
 Sauerstoff-Fixierung und Sauerstoff-Aktivierung, V 366  
 saurer Lösung, Zum Mechanismus der reduktiven Spaltung von Azoverbindungen in –, V 419  
 Schädlingsbekämpfungsmittel; Chemie der Pflanzenschutz- und –, Band 2, B 74  
 SCHÄFER F.P. N 131  
 SCHAFFNER K. C 32, 289  
 SCHALTEGGER H. C 102  
 SCHÄR R. V 413  
 SCHEFFOLD R. C 343; V 418  
 SCHELLENBERG M. V 419  
 SCHENK R. C 204  
 Schering, Berlin/Bergkamen, 397  
 SCHIEVELBEIN H. N 373  
 Schiff-Basen, Neuartige Addukte aus Maleiminiden und – durch «dipolare Spirobisaddition», 227; V 247  
 Schilddrüsenkongress; 4. Europäischer –, in Bern, 20. bis 24. September 1971, N 254  
 SCHILLING W. 407  
 SCHINDEWOLF U. S. N 32, 68  
 SCHLÄPFER P. C 203, 253  
 SCHLOSSER M. C 420  
 SCHMID K. V 250  
 SCHMIDT P. 428  
 Schmieranlagen für Wellenabdichtungen, 108  
 SCHNEIDER, V 289  
 SCHNEIDER P. 407  
 SCHNEIDER T. C 372  
 SCHNEIDER W. 196; N 69  
 SCHOENENBERGER G. C 420  
 SCHOLER D. C 101  
 Schöpfung und Geheimnis, B 209  
 SCHUCAN T. C 420  
 SCHUCAN T.H. C 67  
 Schulrat, Schweizerischer –, C 343; N 70  
 SCHULTHESS E. N 421  
 SCHULTZE W.A. M 176, 274  
 SCHULZ-DuBois E. C 420  
 SCHUMACHER E. C 372  
 SCHWARZENBACH G. 196, 421  
 Schwedische Akademie der Wissenschaften, C 372  
 SCHWEIZER C. 382  
 SCHWEIZER E.E. N 421  
 Schweizer Mustermesse, M 175, 274, 336; N 33, 69, 102, 131, 290, 344  
 – 55. –, in Basel, 17. bis 27. April 1971, N 33, 102  
 – Messekalender 1971, N 33  
 – Schweizerische Erfinderschau, N 102  
 Schweizerische Akademie der medizinischen Wissenschaften, C 130  
 Schweizerische Aluminium AG, Neuhausen am Rheinfall, V 243  
 Schweizerische Chemiker-Zeitung, 381, 382  
 Schweizerische Chemische Gesellschaft, 191, 222, 223, 227, 230, 234, 330, 401, 403, 405; C 67, 203; M 35; N 69, 71, 290, 311; V 240, 407  
 – Frühjahrversammlung in Lausanne, 7./8. Mai 1971, 191, 222, 223, 227, 230, 234; C 203; N 69; V 240  
 – Herbstversammlung in Basel, 17. Oktober 1970, 330  
 – Sommerversammlung in Fribourg, 9. Oktober 1971, 401, 403, 405; V 407; N 311  
 – Studienplan-Kommission, Empfehlungen der –, C 372  
 Schweizerische chemische Industrie, 36, 72, 105, 133, 177, 207, 257, 291, 312, 345, 374, 423  
 Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft, M 176, 274; N 34  
 Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie, M 35; N 71; V 367  
 – 83. Jahresversammlung in Arosa, 3. und 4. September 1971, V 367  
 Schweizerische Gesellschaft für Automatik, M 175, 176, 274, 275  
 Schweizerische Gesellschaft für Biochemie, N 131  
 Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie, 37, 73, 105, 134, 178, 208, 258, 292, 313, 346, 375, 424; M 35, 175, 256, 274; N 71  
 – 91. Generalversammlung in Basel, 17. Juni 1971, C 32; V 338  
 Schweizerische Gesellschaft für Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie, N 254, 255  
 Schweizerische Naturforschende Gesellschaft, C 102; N 311  
 Schweizerische Sprengstoff-Fabrik AG, (SSF), Dottikon, 428  
 Schweizerische Vereinigung für Atomenergie, C 290; M 176, 274; N 344  
 Schweizerische Vereinigung für Klinische Chemie, M 175, 274  
 Schweizerischer Apotheker-Verein, C 371; N 290  
 Schweizerischer Chemiker-Verband, 381  
 – Arbeitsmarktlage, M 35  
 – BARFUSS F. M 256  
 – Beziehungen zu anderen Institutionen, M 35  
 – Budget 1971, M 256  
 – BURRI W., Quästor, M 256  
 – CHERBULIEZ E., Ehrenmitglied, C 31  
 – *Chimia*, 381, 383; C 31  
 – Bericht über die – im Jahre 1970, M 35  
 – 25 Jahre –, 381  
 – Redaktionskommission, 381, 383; C 31  
 – Redaktionssekretariat, 383  
 – Supplemente, 382  
 – DÜNKELBERG E.A., Sekretär, M 35, 256  
 – Ehrenmitglieder, M 34, 337  
 – 51. Generalversammlung, in Zürich, 31. Januar 1970, M 34; Protokoll, M 256  
 – 52. Generalversammlung, in Lausanne, 6. Februar 1971, M 36; Protokoll, M 256  
 – Generalversammlung 1972, M 71, 103, 132, 291, 422  
 – 5. ILMAC, 13. bis 18. September 1971, 384; C 343; M 35, 175, 256, 274, 336; N 131, 254  
 – Internationales Symposium über Biopolymere, in Bern, 26. bis 28. August 1970, M 34  
 – Jahresbeitrag 1971, M 256  
 – Jahresrechnung 1970, M 256  
 – Jubiläum zum 50-jährigen Bestehen des Verbandes, M 34, 256  
 – Jubiläumsfeier in Bern, 28. und 29. August 1970, M 35, 256  
 – LÜTHI MAX, Präsident, 383; M 35, 256, 337  
 – Mitglieder, Neue –, M 71, 104, 132, 206, 255, 290, 310, 374, 422  
 – Mitgliederbeiträge, M 256  
 – Mitgliederbewegung, M 35  
 – Mitgliederverzeichnis, M 35  
 – Mitteilungen, M 34, 71, 103, 132, 175, 206, 255, 290, 310, 374, 422  
 – Nachwuchsfragen, M 34, 35  
 – NITSCHMANN H. 382, 383; M 35  
 – Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes auf dem Gebiete der physikalisch-organischen Chemie, M 71, 103, 132, 291  
 – RUTISHAUSER M., Vizepräsident, M 256  
 – SCHECK L. M 256  
 – 3. Schweizerisches Treffen für Chemie, in Basel, 13. bis 18. September 1971, 384; M 35, 175, 176, 256, 274, 275, 336; N 131, 254  
 – Sekretariat, M 35  
 – SIMON W. M 71, 103, 132, 291  
 – STILLI E., Rechnungsrevisor, M 256  
 – Symposium über Biopolymere, in Bern, 26. bis 28. August 1970, 1, 10, 41, 47, 77, 81, 114, 181; M 34  
 – Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1970, Bericht über die –, M 34, 256  
 – Treffen für Chemie; 3. Schweizerisches –, in Basel, 13. bis 18. September 1971, M 35, 175, 176, 256, 274, 275, 336; N 131, 254  
 – Verstorbene Mitglieder, M 35  
 – Vorstand, 383  
 – Wahlen, M 256  
 – Weiterbildungstätigkeit, M 34  
 – Wintertagung 1970, in Zürich, 31. Januar: Probleme der Chemieausbildung an Hochschulen, höheren technischen Lehranstalten und Gymnasien, M 34, 35  
 – Wintertagung 1971, in Lausanne, 6. Februar: Anwendung der Computer in der Chemie, 141, 144, 149, 154; M 36, 256  
 – Wintertagung 1972, in Attisholz (Solothurn), 5. Februar: Umweltschutz in der chemischen Industrie, M 422  
 – Wissenschaftliche Kommission, 382  
 – Zeitschriftenfonds, 383  
 – ZWICKY H., Rechnungsrevisor, M 256

- Schweizerischer Gummi- und Thermo-plast-Industrieller, Verband -, N 206
- Schweizerischer Handels- und Industrie-Verein, C 32
- Schweizerischer Mikroanalytiker, Gesellschaft -, M 35; N 71, 174
- Sommertagung in Carouge/Genf, 5. und 6. Juni 1971, N 174
- Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, 26, 54, 124, 153, 194, 222, 223, 238, 247, 306, 325, 332, 334, 336, 362, 403; C 68, 102, 173; V 252, 415
- Schweizerischer Schulrat, C 343; N 70
- Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik (svmt), N 131, 373; V 94
- Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen (svcc), C 173; N 103
- Schweizerischer Wissenschaftsrat, N 132
- Schweizerisches Komitee für Physik, C 102
- Schweizerisches Landesmuseum Zürich, Chemisch-physikalisches Laboratorium, V 94
- Schweizerisches Lebensmittelbuch, 2. Band, Teil II, 4. Lieferung, B 136; Band 2, Teil 2, 5. Lieferung, B 178
3. Schweizerisches Treffen für Chemie, in Basel, 13. bis 18. September 1971, 384; M 13, 175, 176, 256, 274, 275, 336; N 131, 254
- SCHWYZER R. C 310
- Science and Technology; Encyclopedia of Polymer -, Vol. 12, B 178; Vol. 13, B 258
- Sciences Naturelles; Société Vaudoise des -, Section de Chimie, Lausanne, 87, 161; N 32, 174, 204, 372, 421; V 128, 171, 287
- Scientific Unions, International Council of -, N 71
- scientifique, Fonds national de la recherche -, 26, 54, 124, 153, 194, 222, 223, 238, 306, 325, 332, 334, 336, 362; V 252
- scission et action; Auto-association - du DDVP sur l'oxidation perborique de l'indole, V 250
- SCOTT K. L. V 280
- Sedimentieren, N 205
- SEIBL J. C 204; N 372
- Selective Organic Transformations, Vol. 1, B 107
- Selve & Co., Thun; Schweizerische Metallwerke -, C 130
- SEMENZA G. 360
- Seminar über Reaktionsmechanismen in der anorganischen Chemie, in Les Rasses (Waadt), 19. bis 25. September 1971, V 370
- Separation Methods in Organic Chemistry and Biochemistry, B 379
- séparation de quelques radioisotopes, Propriétés du verre sodocalcique et son application à la -, V 244
- séparation rapide de traces métalliques sur le verre sodocalcique, Etude de la -, 125
- Séparation de traces de bore par micro-diffusion et ses applications, V 408
- Séparation de traces de cuivre (II) par réduction sur goutte de mercure en milieu sulfocyanure et ses applications, V 408
- Sequence Determination, Protein -, B 294
- Sequenzanalyse an Ribonukleinsäuren, Über die -, 181
- SESTAK J. V 342
- SHEN J. V 275
- SIEGFRIED B. V 419
- SIEGFRIED W. C 204
- Siegfried AG, Zofingen, 229; V 247
- SIEGWART Y. N 71
- Siemens AG, München, Forschungslaboratorien, N 34, 131; V 277
- Silberhalogenid-Kristalliten, Korngrößenbestimmung von - durch elektrochemische Reduktion, V 29
- Siliciumcarbid als Halbleitermaterial, 108
- Silver Oxide Batteries, Zinc -, B 376
- SIMAEYS L. VAN, N 33, 205
- SIMON W. M 275; N 344
- Simulation als Hilfsmittel bei der Entwicklung chemischer Prozesse, 154; M 36
- Singulett-Niveaus, Photofragmentierung aus höher angeregten - ? V 416
- Singulett-Photocycloadditionen, Zweistufige -, 230; V 248
- SIR (Società Italiana Resine), der jüngste italienische Chemiegigant, 76
- SITTE P. N 175
- SKRABAL P. V 419
- Sloan-Kettering-Institut, New York, C 421
- SMITH J. W. V 342
- Società Chimica Italiana, Sezione Lombarda, N 373
- Société de Chimie biologique de France, Bronzemedaille der -, C 310
- Société Chimique de Belgique, N 33, 205
- Société Chimique de France, N 255
- Société chimique de Genève, 87; N 69, 131, 173, 204, 372, 421; V 63, 64, 128, 197, 286
- Société des Microanalysten Suisses, M 35; N 71
- Société suisse de Chimie, 191, 222, 223, 227, 230, 330, 401, 403, 405; C 67, 203; M 35; N 69, 71, 290, 311; V 240, 407
- Société Suisse de Chimie analytique et appliquée, N 71
- Société Suisse pour l'Etude des Traitements Thermiques, N 373
- Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie, Lausanne, 87, 161; N 32, 204, 372, 421; V 128, 171, 287
- Society for Analytical Chemistry, London, N 311
- Society of Chemical Industry, N 344
- The Solvent Extraction and Ion Exchange Group, N 344
- SOLIA M. C 204
- Solid State Physics Literature Guide, Vol. 1, B 295
- Solids, Photo-Electron Spectrometry of Inorganic -, 213; V 241
- Solid-Liquid Equilibrium, B 74
- SOLMS J. N 205
- Solubilisation; Post-graduate School on the Theory and Practice of -, in London, 17. bis 21. April 1972, N 421
- Solution, Conformation in - of Some Oligomeric Peptides Derived from L-Isoleucine, 236
- solution, Etude de la photoassociation des spiropyranes en -, V 63
- Solvent Extraction Conference, International -, N 69, 344
- Solvents, Organic -, B 425
- South Africa Council for Scientific and Industrial Research, 196
- Spaltung von Azoverbindungen in saurer Lösung, Zum Mechanismus der reduktiven -, V 419
- Spectra of 1,5-Disubstituted 2,4-Dithiobiurets, Effect of Solvents on the -, 269
- Spectra; High Temperature Redox Reactions, Optical and ESR - and Oxidation States of Transition Metal Ions in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V 130
- Spectra, Infrared - of Labelled Compounds, B 426
- spectre de masse, Sur la possibilité de relier le - à la fragmentation radiolytique par le calcul matriciel, 191; V 251
- Spectrochemical Methods of Analysis, B 426
- spectromètre de masse, Couplage ordinateur -, 149; M 36
- Spectrométrie de Masse de Cyclopentanes Polyhydroxylés, Etude en -, V 414
- Spectrometry, Photo-Electron - of Inorganic Solids, 213; V 241
- Spectrometry, Topics in Organic Mass -, B 139
- Spectroscopicum; Colloquium - Internationale XVI, in Heidelberg, 4. bis 9. Oktober 1971, N 69
- Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques, B 293
- spectroscopie; Structures, mécanismes et -, B 107
- Spectroscopies de la Molécule, B 209
- Spectroscopy; Chemical Application of -, Part I, B 137; Part II, B 137
- Spectroscopy, An Introduction to <sup>19</sup>F NMR -, B 135
- Spectroscopy, Laser Raman -, B 75
- Spectroscopy, IR Theory and Practice of Infrared -, B 137
- Spektren, Triplett-Triplett- - von aromatischen Kohlenwasserstoffen, V 251
- Spektrograph zur Aufnahme von Spektren kurzlebiger Molekülzustände, Ein computergesteuerter -, V 253
- Spektroskopie, Chemische Anwendungen der -, B 137

# XXXIV

- Spektroskopie, Stationäre und kinetische Untersuchungen an biologischen Membranen mit ATR-Infrarot-, V 413
- Spektroskopie, Strukturelle Untersuchungen an Calcitonin M mit hochauflösender NMR-, V 252
- Spermidin; Das massenspektrometrische Fragmentierungsverhalten polyfunktionaler Alkane: -, V 414
- Spezialindikatorstäbchen für die pH-Messung, 40
- Sphingolipids, Chemistry of -, B 138
- A Spin Label Study of the Organization and Fluidity of Hydrated Phospholipid Multibilayers—a Model Membrane System, 349
- Spiro-Bisaddition, Neuartige Addukte aus Maleiminiden und Schiff-Basen durch «dipolare -», 227; V 247
- spiropyranes en solution, Etude de la photoassociation des -, V 63
- SPOHN K.-H. 365
- Sprengstoff-Fabrik AG; Schweizerische -, Döttikon, 428
- Springer-Verlag, Berlin, N 311
- STAAB H. A. N 204
- stabilité, A propos de la - et du mécanisme de décomposition des composés tétraorganiques du titane, 326
- Stabilité relative des composés des chlorures avec quelques éthers, sulfures et nitriles, 222; V 245
- STAEHELIN C. A. C 102
- STAHL D. 36, 141
- STAHL E. C 371
- Stanford University, Stanford (California), C 102, 310, 343
- Department of Aeronautics and Astronautics, C 343
- STANLEY W. M. C 254
- Jean-Servais-Stas-Medaille, C 289
- State University of Groningen (Netherlands), Laboratory of Physiological Chemistry, 114
- State University of New York, Albany (N. Y., USA), Department of Chemistry, N 32
- Stationäre und kinetische Untersuchungen an biologischen Membranen mit ATR-Infrarot-Spektroskopie, V 413
- Statistik für Chemiker, N 421
- Statistische Thermodynamik von Bindungsgleichgewichten an Makromolekülen, 64
- STAUDINGER H. C 101, 203
- STEINEGGER E. C 420
- STEINEMANN S. M 176, 274
- STEINFELS M.-A. V 416
- Steinkohlenbergbauverein (StBV), N 69
- STEINMANN A. 383
- Stereochemical Applications; Optical Activity: Electronic Principles and -, V 197
- Stereochemie, Zu Mechanismus und - der Urocanase-Reaktion, V 411
- Stereochemie einer Ringöffnung von 6-Komplexen, Über die -, V 419
- Stereochemie der Wittig-Reaktion mit «reaktiven» Yliden, Mechanismus und -, V 171
- Stereochemistry; On the Mechanism and - of Amine Alkylation, N-Oxidation, of N-Cyanation and of Related Reactions, V 282
- Stereochemistry; Topics in -, Vol. 5, B 258
- Stereochemistry of the Verbanols, The -, V 413
- stéréosélectivité, Quelques exemples de - dans les complexes métalliques, V 242
- Stereospezifische Olefinsynthese via Lithium-vinylcuprate, V 416
- Steroidchemie, Arbeiten aus dem Gebiet der -, C 32
- Steroiden, Die Synthese von 19-Hormonen -, V 246
- STEVENSON M. B. V 280
- Stickstoffchemie, Neuere Aspekte der -, N 69
- stickstoffhaltigen kleinen Ringen, Zur Photochemie von -, V 248
- stickstoffhaltiger Moleküle, Die elektronische Struktur einfacher -, V 240
- stickstoffhaltiger Zwischenstoffe, Aus der Chemie reaktiver -, V 240
- Stickstoffverbindungen, 17. Mitteilung über das massenspektrometrische Verhalten von -, V 414
- Stiftung Technorama der Schweiz, N 174
- Wanderausstellung LEONARDO DA VINCI, N 174
- Stofftrennung, Thermische -, N 290
- STOLL A. C 68
- STOLL W. G. M 175, 274, 338
- Stopped-Flow-Methode, Die Deprotonierung des Ni (II)-Aquoions (-), 401; V 407
- Storage of Energy: Transfer and - by Molecules, Vol. 3, B 135
- St-Prex-Vetropack-Holding S. A., C 32
- Strahlennutzung, Beratungskommission für industrielle -, N 344
- Strahlenschutz, Eidgenössische Kommission für -, C 68, 130, 343
- Strahlenschutz, Physikalische Grundlagen für Dosimetrie und -, B 424
- STRAUSZ O. P. V 249
- Structure of Benzene Derivatives; The -, Part I, B 136
- Structure of CdPd (CN)<sub>6</sub>, The Crystal -, 333
- Structure of Carbocations, The General Concept and -, V 275
- structure, The electron spin resonance spectra and electronic - of free-radicals of the formula (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-n O<sub>n</sub> P<sup>(n-1)</sup>⊖, V 411
- Structure, Electronic - and Chemical Binding, B 137
- Structure and Function of Mitochondrial Nucleic Acids, 114
- Structure and Reactivity of Polycyclic Cross-conjugated  $\pi$ -Electron Systems, V 128
- Structures; Crystal -, Vol. 6, B 136
- Structures, mécanismes et spectroscopie, B 107
- Struktur, Die elektronische - einfacher stickstoffhaltiger Moleküle, V 240
- Struktur-Funktions-Zusammenhänge bei Transfer-Ribonukleinsäuren, V 31
- Struktur, Konformation und Wirkung der Cyclopeptide aus *Amanita Phalloides*, V 66
- Struktur und Reaktivität von Dihydroflavinen, Neuere Untersuchungen zu -, V 413
- Strukturanalyse, Röntgenographische -, C 203
- Strukturelle Untersuchungen an Calcitonin M mit hochauflösender NMR-Spektroskopie, V 252
- Studien über den katalytischen Mechanismus von Chymotrypsin, V 28
- Studies in the Mechanism of Action of B<sub>12</sub> Coenzyme, V 198
- Studium von kolloiden Systemen und Makromolekülen; Die Röntgenkleinwinkelstreuung, ein Verfahren zum -, V 96
- STUECKELBERG DE BREIDENBACH E. C 254
- Subcellular Biology; Progress in Molecular and -, Vol. 1, B 138
- Substanzen, Grenzflächenaktive -, B 378
- substituierter Aminoacryl-derivate, Die Umagerung -, 122
- Substitution, Nukleophile - in dipolaraprotischen Lösungsmitteln, V 419
- Substitutionsreaktionen höherer Ordnung von metallorganischen Komplexverbindungen, V 242
- Substrat, Über multiple Enzym- - Komplexe, V 412
- Substrates, The Effects of - of the Membrane Phosphatase on Cation Movements in Red Cells, V 341
- «Subwellen»; Interferenz, Beugung und Holographie mit Oberflächenwellen (-), V 100
- Suche nach Modellen für Coenzym-B<sub>12</sub>-abhängige enzymatische Reaktionen, V 411
- sulfocyanure, Séparation de traces de cuivre (II) par réduction sur goutte de mercure en milieu - et ses applications, V 408
- Sulfur and its Compounds; The Analytical Chemistry of -, Part I, B 38
- sulfures et nitriles; Stabilité relative des composés de chlorures avec quelques éthers, -, 222; V 245
- SUMMER J. B. C 254
- SUNDT E. N 374
- Surface, The Importance of the Metallized - for the Immunoelctroadsorption Method, V 411



- Survey of Organic Syntheses, B 314  
 Süßwasser aus dem Meer; 4. Internationales Symposium über –, in Athen, 11. bis 14. Juni 1973, N 306  
 SUTER U. C 130  
 SUTHERLAND E. W. C 371  
 SVCC (Schweizerischer Verein der Chemiker-Coloristen), C 173; N 103  
 SVEDBERG T. C 173, 421  
 SVMT, Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der Technik, N 131, 373; V 94  
 Swiss Ramsay Memorial Fellowship, C 203  
 SYDOW E. VON, N 374  
 SYKES A. G. V 370  
 Symposium über Biopolymere in Bern, 26. bis 28. August 1970, 1, 10, 41, 47, 77, 81, 114, 181; M 34  
 Syntex/Varian Unit announces new 15-second system for detecting «Hard» Drug Use, 140  
 Synthese von Acetoxy-alkyl-cycloheptatrienen, 361  
 Synthese, Ein Beispiel zur Anwendung der schnellen Flüssigchromatographie in der organischen –, 405; V 416  
 Synthese von 19-Hormonsteroiden, Die –, V 246  
 Synthesen, Neue Methoden der organisch-chemischen –, V 418  
 Synthesen im Plasma von Glimmentladungen, Organische –, V 66  
 Syntheses, Survey of Organic –, B 314  
*Synthesis in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, N 175  
 Synthesis, Modern Reactions in Organic –, B 209  
 Synthesis in Organic Chemistry; 2. Internationales Symposium –, in Cambridge (Großbritannien), N 174  
 Synthesis of Penicillin, Cephalosporin C and Analogs, B 138  
 Synthetic Dyes; The Chemistry of –, Vol. 3, B 106; Vol. 4, B 314  
 Synthetic Rubbers, Plastics and –, B 295  
 synthétique; Les molécules bicyclique pontées fluorées, aspect –, V 247  
 System Cu/SO<sub>2</sub> bei 400 bis 750°C, Das –, V 243  
 système cyclohexène, Formation des dimères dans la radiolyse du – en phase vapeur, V 410  
 Systems, Chemical –, B 211  
 Systemforschung und Zukunftsforschung, N 290  
 Syva Corporation, 140
- T**  
 TABATA S. N 205  
 TAMM I. C 173  
 TANEJA A. D. 272  
 tantale(V), Composés d'addition des halogénures de niobium (V) et de –, 222; V 245  
 Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band III: Eigenschaften von Atomen und Molekeln, B 105  
 Marius-Tausk-Preis, C 101  
 TAVEL P. VON, C 101; N 372  
 TAWN A. R. H. N 103  
 TAYLOR R. S. V 280  
 Techniques of Chemistry, Vol. 1, B 378  
 Technik – Industrie, Praxis – –, 383  
 Technik, Schweizerischer Verband für die Materialprüfungen der –, N 131, 373; V 94  
 Technikum Burgdorf, C 372  
 Technikum Winterthur, C 130, 254, 372  
 Technique of Organic Chemistry, Vol. IX, B 137  
 Techniques of Chemistry, Vol. 2, B 425  
 Techniques in Gas Chromatography, Identification –, B 134  
 Technisch-physikalische Monographien, Band 24, B 40  
 Technische Hochschule Aachen, N 205; V 99  
 – Institut für Anorganische Chemie, V 99  
 – Institut für Gesteinshüttenkunde, N 205  
 Technische Hochschule Danzig, C 254  
 Technische Hochschule Darmstadt, N 32, 204; V 97, 128  
 – Institut für Chemische Technologie, N 32; V 97  
 – Institut für Organische Chemie, V 128  
 – Physikalisches Institut, N 204  
 Technische Hochschule Karlsruhe, Institut für Kernverfahrenstechnik, N 32, 68  
 Technische Hochschule München, C 32  
 Technische Hochschule Stockholm, Optisches Institut, N 372  
 Technische Universität Clausthal, 261; V 420  
 – Institut für Theoretische Hüttenkunde, V 420  
 – Organisch-Chemisches Institut, 261; N 32  
 Technische Universität Hannover, Institut für Organische Chemie, 394  
 Technischen Chemie, Fragen des chemischen Apparatebaus und der –, N 422  
 Technology; Encyclopedia of Chemical –, Vol. 21, B 135  
 Technology; Encyclopedia of Polymer Science and –, Vol. 12, B 178; Vol. 13, B 258  
 Technorama Schweiz, N 174  
 – Wanderausstellung LEONARDO DA VINCI, N 174  
 Teigwaren, Die Eignung von Milchprotein zur Herstellung proteinreicher –, V 369  
 TEMPUS P. M 274  
 Tensor Method, The Irreducible –, N 131  
 tétrachloroaurate(III), Réaction du – avec des dérivés triphénylés du groupe V, V 243  
 Tetracyclic diterpenoids related to (–)-kaurene, V 30  
 α-tétralones, Réaction entre les – et les halogénures de trichloracétyle, 59  
 Tetrazolo(1,5-b)pyridinen, Über einige Ringöffnungsreaktionen von –, 272  
 Texas A & M University, College Station (Texas), N 421  
 Textilbranche, Isotopenanwendung in der –, N 344  
 Textil- und Bekleidungsindustrie, Forschungskommission für die –, N 132  
 Textilchemiker und -coloristen, Verein der – e. V., N 131  
 textilchemischer und coloristischer Vereine, Internationale Föderation –, N 103  
 TEYSSIE P. N 372  
 Thalidomid-Problems, Beiträge zur Lösung des –, C 421  
 THALMANN W. R. V 289  
 Theorie und Praktische Anwendung von Komplexbildnern, B 379  
 Thermal and Photochemical Reactions, Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization during some –, V 98  
 Thermiques, Société Suisse pour l'Etude des Traitements –, N 373  
 thermische o-Allylphenol-Cumaran-Umlagerung, Eine neue –, V 419  
 Thermische Stofftrennung; Internationales Symposium –, in Dresden, 2. und 3. September 1971, N 290  
 Thermoanalyse; 4. Internationale Konferenz über –, in Budapest, 1974, V 342  
 Thermoanalyse; 3. Internationale Konferenz über –, in Davos, 23. bis 28. August 1971, V 342  
 Thermoanalyse; 2. Internationale Konferenz über –, in Worchester (USA), August 1968, V 342  
 Thermochemistry of Transition Metal Complexes, B 106  
 Thermodynamics, Classical –, B 293  
 Thermodynamics, Molecular –, B 427  
 Thermodynamik, Statistische – von Bindungsgleichgewichten an Makromolekülen, V 64  
 Thermogravimetrie (TG), V 342  
 Thermolyse überbrückter 1,5-Diene, Photolyse und –, V 248  
 Thiemig Taschenbücher, Band 24, B 424  
 THOMAS A. N 204  
 Tierarten, Untersuchungen zur Identifizierung von Fleisch verschiedener –, V 369  
 TISELIUS A. C 421  
 TISSOT P. N 372  
 Titan, Untersuchungen über die Hochtemperaturchemie von Eisen und – in α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V 243  
 titane, A propos de la stabilité et du mécanisme de décomposition des composés tétraorganiques du –, 326  
 Titriergerät, 296

TOMKA I. N 33  
 TONN G. V 342  
 Topics in Organic Mass Spectrometry, B 139  
 Topics in Stereochemistry, Vol. 5, B 258  
 Tornadik, 428  
*Toxicological and Environmental Chemistry Reviews*, N 373  
 Toxikologisches Informationszentrum, Schweizerisches -, Zürich, C 204  
 traces de bore, Séparation de - par micro-diffusion et ses applications, V 408  
 traces de cuivre(II), Séparation des - par réduction sur goutte de mercure en milieu sulfocyanure et ses applications, V 408  
 Traitements Thermiques, Société Suisse pour l'Etude des -, N 373  
*Transactions of the Faraday Society*, N 373  
 Transfer and Storage of Energy by Molecules, Vol. 3: Rotational Energy, B 135  
 Transfer-Ribonukleinsäure, Struktur-Funktionen-Zusammenhänge bei -, V 31  
 Transfer-Ribonukleinsäuren, 41  
 Transformations; Selective Organic -, Vol. 1, B 107  
 transition elements, The role of the - in biological systems, V 197  
 Transition Metal Complexes, Thermochemistry of -, B 106  
 Transition Metal Ions; High Temperature Redox Reactions, Optical and ESR Spectra and Oxidation States of - in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V 130  
 Transport; Membranes and Ion -, Vol. 2 und 3, B 209  
 TRAUB M. C. C 371  
 Treatise on Analytical Chemistry, Part III: Analytical Chemistry in Industry, Vol. 2, B 377  
 Treffen für Chemie; 3. Schweizerisches -, in Basel, 13. bis 18. September 1971, 384; M 35, 175, 176, 256, 274, 275, 336; N 131, 254  
 Treffen für Chemische Technik; Europäisches -, in Frankfurt am Main, 17. bis 24. Juni 1970, M 35; N 255  
 Trennen, Mischen, Fördern; Trocknen, Kristallisieren, -, N 255  
 Trennung von Carotinoidgemischen durch Gegenstromextraktion, Die -, 332  
 Tribhuvan University, Department of Chemistry, Kathmandu (Nepal), 272  
 trichloracétyle, Réaction entre les  $\alpha$ -tétrales et les halogénures de -, 59  
 Trimethylenradikale, Intramolekulare Cycloadditionen eines intermediären -, V 419  
 triphénylés, Réaction du tétrachloroaurate-(III) avec des dérivés - du groupe V, V 243  
 Triplett-Triplett-Spektren von aromatischen Kohlenwasserstoffen, V 251  
 Triplettzuständen, Zur bimolekularen Desaktivierung von - in Lösung, V 253

Tris-(Mercaptoäthylamin)-chrom(III), Heterometallische Komplexe, ausgehend von -, V 242  
 TRITTEN B. H. N 311  
 TROE J. C 32  
 Trocknen, Kristallisieren, Trennen, Mischen, Fördern, N 255  
 TRONNIER H. N 103  
 TRUDEL P. C 372  
 Tschechoslowakische Chemische Gesellschaft, Fachgruppe Chromatographie, N 422  
 TSCHERENKOW P. C 173  
 TSCHUDI A. C 68  
 TURIAN G. C 204

## U

Übergänge des Rhodanidliganden, Elektronentransfer- und interne -, V 240  
 Übergangsmetallatom, Optische Aktivität am asymmetrischen -, V 284  
 Übergangszustände, Aromatische - und die Reaktivität geometrisch wohldefinierter Moleküle, 297  
 Übersichtsreferate, 381, 383  
 Ultracentrifugation, An Introduction to -, B 210  
 Ultraspurenanalyse, Der Weg zur - mittels Kapillar-Gaschromatographie und Massenspektrometrie, V 367  
 Umformtechnik, Schaffung einer Arbeitsgruppe - des SVMT, N 131  
 Umlagerung, Eine neue thermische o-Allylphenyl-Cumaran-, V 419  
 Umlagerung substituierter Aminoacrylderivate, Die -, 122  
 Umlagerung, Dienimin-Anilin-, V 250  
 Umlagerungen in der Heterotricyclodecan-Reihe, Molekulare -, V 418  
 Umlagerung, Oxiren als Zwischenprodukt der photochemischen Wolff-, V 249  
 Umschau-Verlag, Stuttgart, V 277  
 Umwelt, Bemühungen zum Schutze unserer -, C 310  
 Umwelt, Gründung einer «Arbeitsgemeinschaft -» (AGU), N 103  
 Umwelt, Herabsetzung der Stabilität der - durch des Menschen Einfluß auf die Geschwindigkeit der hydrogeochemischen Kreisläufe, V 281  
 Umweltschutz, Amt für -, C 290  
 Umweltschutz in der chemischen Industrie; Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, in Attisholz (Solothurn), 5. Februar 1972, M 422  
 Umweltschutz, Fachmesse und Fachtagungen für - 1974, N 344  
 Umweltschutz, Kunststoffe und -, N 344  
 Umweltschutz und Umwelttechnik, Internationale Ausstellung für -, N 205  
 Umweltschutzes; Kunststoffe, Sündenbock des -, N 344

Umweltsproben, Instrumentierung in der Erfassung von -, 384; M 175, 274, 338  
 Unesco, N 71  
 Unilever Research Laboratory, Vlaardingen (Niederlande), N 311  
 Union des Industries Chimiques de France, N 70  
 Union der Schweizerischen Gesellschaften für experimentelle Biologie, C 204  
 Unisist Study, N 71  
 Unit Operations, A Handbook of -, B 259  
 Unitaschenbuch, B 426  
 United States Public Health Service Research Career Award, 405  
 Uni-Text-Lehrbuch, B 136  
 Universidad de Buenos Aires, Departamento de Química Biológica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, V 341  
 Universidad de São Paulo, Instituto de Química, N 33  
 Università di Bologna, V 370  
 Universität Aarhus (Dänemark), Biochemisches Institut, V 28  
 Universität Amsterdam, 407  
 Universität Basel, 87, 199, 297; C 32, 67, 102, 130, 173, 204, 310, 420; N 32, 68, 131, 204, 372, 421; V 247, 366  
 - Abteilung für Angewandte Physik, C 32  
 - Biozentrum Basel, Abteilungen Biochemie und Zellbiologie, C 173, 310  
 - Institut für Anorganische Chemie, 199; N 204; V 366  
 - Institut für Farbenchemie, 199; C 173; V 247  
 - Institut für Organische Chemie, 87, 199, 297; N 32, 68, 131, 372, 421  
 Laboratorium für Elektronenmikroskopie, C 204  
 - Medizinische Fakultät, C 67  
 - Physikalisches Institut, C 32, 102  
 - Physikalisch-Chemisches Institut, N 372  
 Universität Bern, 47, 54, 124, 199, 200, 240, 310, 333, 334, 336, 362; C 32, 67, 101, 102, 130, 173, 204, 254, 310, 372, 420, 421; N 32, 68, 131, 173, 204, 344, 372, 421; V 65, 280, 370, 411  
 - Gerichtsmedizinisches Institut, V 411  
 - Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie, 199  
 - Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie, 199, 334; N 32, 68, 131, 204, 344, 372; V 370  
 - Institut für Exakte Wissenschaften, N 421  
 - Institut für mathematische Statistik und Versicherungslehre, C 173; N 421  
 - Institut für organische Chemie, 47, 124, 240, 310, 333, 336, 362; C 101; N 421; V 65  
 - Theodor-Kocher-Institut, 54; C 101; N 173, 204, 372; V 280  
 - Medizinische Fakultät, C 310, 420  
 - Medizinisch-Chemisches Institut, 199

- Pharmazeutisches Institut, 200
- Philosophisch-naturwissenschaftliche Fakultät, C 372, 421
- Zoologisches Institut, 54
- Universität Freiburg im Breisgau, Chemisches Laboratorium, 234; N 344; V 248, 419
- Universität Göttingen, C 32
- Universität Graz, Institut für Physikalische Chemie, V 96
- Universität Heidelberg, N 204; V 171
- Organisch-Chemisches Institut, V 171
- Universität Karlsruhe, C 68; N 69
- Universität Köln 10, 81
- Abteilung für Immunbiologie der Medizinischen Universitätsklinik Köln-Lindenthal, 10
- Pharmakologisches Institut, 81
- Universität Konstanz, Fachbereich Biologie, 405, 412, 413
- Universität Leiden (Niederlande), C 372, 420, 421; V 98
- Universität Ljubljana, Institut für organische Chemie, 273
- Universität München, C 68; V 31
- Institut für Physiologische Chemie und Physikalische Biochemie, V 31
- Universität Regensburg, Fachbereich Chemie, V 129, 284
- Universität des Saarlandes, Saarbrücken, Institut für Pharmakognosie und analytische Phytochemie, C 371
- Universität Tübingen, 27, 169, 364, 366; N 103; V 66
- Chemisches Institut, 27, 169, 364, 366; V 66
- Universität Uppsala, C 173, 421; N 311
- Universität Würzburg, C 31; N 372, 421; V 240
- Institut für Biochemie, N 372, 421
- Universität Zürich, 181, 194, 201; C 32, 67, 102, 130, 204, 254, 289, 290, 310, 343, 372, 420; N 69, 173, 175, 204, 421; V 30, 98, 99, 129, 169, 197, 240, 242, 243, 245, 248, 250, 251, 253, 282, 283, 284, 288, 367, 410, 411, 415, 416, 417, 419, 420
- Anorganisch-Chemisches Institut, 201; N 175; V 240, 242, 243, 410
- Biochemisches Institut, 201
- Chemisches Institut, N 173, 421; V 248
- Chemisches Kolloquium, N 421; V 30, 98, 99, 129, 169, 197, 282, 283, 284, 420
- Gerichtlich-Medizinisches Institut, Chemische Abteilung, C 310
- Institut für biomedizinische Technik, C 204, 310
- Institut für elektronische Datenverarbeitung, C 67
- Institut für Molekularbiologie, 181; C 32, 204
- Institut für Operations Research, C 290
- 13. Paul-Karrer-Vorlesung, 30. Juni 1971, V 288
- Medizinische Fakultät, C 204, 343, 420
- Organisch-Chemisches Institut, 194, 201; N 69, 173; V 245, 251, 411, 415, 416, 417, 419
- Pharmakologisches Institut, C 130
- Physikalisch-Chemisches Institut, 201; V 253
- Veterinärmedizinische Fakultät, C 204
- Universität de Fribourg, 200; C 173; N 32, 69, 204, 344, 372; V 241, 242, 370
- Chemisches Institut, N 32, 69, 204, 344, 372
- Institut für analytische Chemie, V 370
- Institut für anorganische Chemie, V 241, 243
- Institut de chimie organique, 200
- Institut de chimie physiologique, 200
- Institut de chimie physique, 200; C 173
- Universität de Genève, 62, 109, 127, 200, 213, 227, 297, 414, 417, 419; C 31, 32, 130, 204, 289; N 69, 131, 173, 372; V 197, 241, 244, 245, 246, 247, 250, 370, 407, 408, 411, 413, 415, 417
- Bâtiment des Sciences, N 131
- Département de chimie minérale et de chimie analytique, 62, 200, 227; V 244, 408
- Département de Chimie Organique, 297; V 245, 413, 417
- Département de chimie physique, 109, 200, 213; V 197, 241
- Ecole de Chimie, 62, 109, 127
- Institut de Chimie Analytique, 127; V 370, 408
- Institut de chimie et d'électrochimie appliquées, 200; N 372; V 407, 415
- Institut für organische und pharmazeutische Chemie, C 31
- Laboratoire de chimie biologique et organique spéciale, 200
- Laboratoire de Spectrométrie de Masse, 414
- Laboratorien für Chemie, Molekularbiologie, Pharmazeutik und Pathologie, C 32
- Naturwissenschaftliche Fakultät, pharmazeutische Abteilung, C 289
- Nouvelle Ecole de Chimie, N 131
- Université Jagellon, Institut de chimie, Cracovie (Pologne), 332
- Universität de Lausanne, 200, 201, 223; C 32, 130, 204, 254, 290, 420; N 33, 174, 204; V 243, 245, 249, 250, 251, 280, 370, 416
- Colloque en Chimie-physique, V 280
- Ecole de Chimie, N 33, 174, 204
- Institut de chimie minérale et analytique, 200, 223; V 370
- Institut de chimie organique, 200, 223; V 249, 250, 416
- Laboratoires de chimie pharmaceutique, pharmacie galénique et analyse pharmaceutique, 201
- Medizinische Fakultät, C 290
- Université Libre de Bruxelles, 308; N 69
- Université de Liège, Laboratoire de chimie macromoléculaire et de catalyse organique, N 372
- Université de Louvain, N 173; V 286, 418
- Laboratoire de chimie générale et organique, V 286, 418
- Département de Chimie organique, N 173
- Université de Nancy, C 343
- Université de Neuchâtel, 201, 326, 332; C 130, 204, 420; V 242, 370
- Institut de chimie, 201, 326; N 32
- Laboratoire de chimie inorganique et analytique, 332; V 242, 370
- Université de Paris-Sud, Laboratoire de Stéréochimie, Orsay, N 421
- Université de Strasbourg, N 372; V 64
- University of California, Radiation Laboratory, N 205
- University of Cambridge, Laboratory of Physical Chemistry, C 203
- University of Cape Town (South Africa), 196
- Department of Chemistry, 196
- Research Grants Committee, 196
- University of Chicago, C 289; N 421
- University of Delaware, Newark (Delaware), N 421
- University of Edmonton (Canada), V 249
- University of Leeds (England), 190; V 278, 370
- Department of Inorganic und Structural Chemistry, V 278
- University of Leiden (Netherlands), C 420, N 102, 372, 421; V 98
- Department of Pharmacognosy, C 420
- Department of Theoretical Organic Chemistry, V 98
- Geologisch en Mineralogisch Institut, N 102
- Kammerlingh Onnes Laboratorium, N 372, 421
- University of London, N 173, 174, 421; V 283
- Queen Mary College, Department of Chemistry, N 173; V 283
- School of Pharmacy, N 421
- University of Montreal, C 102, 204
- University of Oxford, C 130; V 370
- Physiologisches Laboratorium, C 130
- University of Palermo, Institute of Organic Chemistry, V 30
- University of Sheffield, Department of Chemistry, N 69, 344
- University of Surrey (Guildford), C 31; N 422
- University of Sussex, Brighton (Great Britain), V 240
- University of Wisconsin, Madison, V 370
- Untersuchung und Wertbestimmung von Drogen und galenischen Präparaten, B 377
- Untersuchungen in der Azabicyclononan und Azatricyclodecan-Reihe, V 246

## XXXVIII

Untersuchungen der heterogenen Gasphasenoxydation von *p*-Xylol, Reaktionskinetische -, 398  
 Untersuchungen über die Hochtemperaturchemie von Eisen und Titan in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V 243  
 Untersuchungen zu Struktur und Reaktivität von Dihydroflavinen, Neuere -, V 413  
 Urocanase-Reaktion, Zu Mechanismus und Stereochemie der -, V 411  
 URSPRUNG H. N 103  
 U.S. Atomic Energy Commission, N 174  
 U.S. Computer Discussion Group, N 344, 373  
 Utrechter Messen, N 131, 311

## V

*v*-Triazole, Kondensierte - durch Diazogruppenübertragung auf aromatische und heteroaromatische Amine, V 247  
 Vacuum Metallurgy; Fourth International Conference on -, in Tokio, 4. bis 8. Juni 1973, N 205  
 Vacuum Society, American -, N 103  
 Vakuumpkongreß; V. Internationaler -, in Boston (USA), 11. bis 15. Oktober 1971, N 102, 103  
 Vakuumwissenschaft und -technik; Fortschritte im Bereich der -, insbesondere der Dünnschichtforschung und der Vakuumm Metallurgie, N 102  
 Vanderbilt University, Nashville (Tennessee), C 371  
 VAN DER WAALS J. H. N 372, 421  
 vapeur, Formation des dimères dans la radiolyse du système cyclohexène en phase -, V 410  
 Varian GmbH, Bremen (West Germany), 76  
 Varian Laboratory, Darmstadt, 222  
 Varian MAT, Palo Alto (California), 76, 222  
 Varian Aerograph, Walnut Creek (California), 76  
 Varian, Zug, 222  
 Vaudoise; Société - des Sciences Naturelles, Section de Chimie, Lausanne, 87, 161; N 32, 174, 204, 372, 421; V 128, 171, 287  
 VDE, N 34  
 VDE/VDI-Fachgruppe Regelungstechnik, N 311  
 VDEh (Verein Deutscher Eisenhüttenleute), N 69, 175, 205  
 VDI (Verein Deutscher Ingenieure), N 70, 131, 205, 311, 344  
 VEITH H. J. V 251  
 VENANZI L. M. N 32  
 VENKATA RAMAN C. C 68  
 Verarbeitung des Erdöls, Die -, B 313  
 Verband für die Materialprüfungen der Technik, Schweizerischer -, N 131, 373; V 94  
 Verband Schweizerischer Gummi- und Thermoplast-Industrieller (VSGT), N 206  
 Verbanols, The Stereochemistry of the -, V 413  
 Veredelungsprozesse unter Anwendung von hochmolekularen Produkten, N 131  
 Verein der Chemiker-Coloristen, Schweizerischer -, C 173; N 103  
 Verein Deutscher Ingenieure, N 70, 131, 205, 311, 344  
 - Fachgruppe Regelungstechnik, N 311  
 - Kommission Reinhaltung der Luft, N 205, 344  
 - Porträt der VDI-Facharbeit, N 311  
 - Studium der Technik - Ingenieure von morgen, Tagung in München, 28. bis 30. April 1971, N 131  
 - VDI-Nachrichten, N 311  
 - VDI-Richtlinien N 70, 344  
 Verein der Textilchemiker und -coloristen e.V. (VTCC), Jahreshauptversammlung in Baden-Baden, 9. bis 12. Juni 1971, N 131  
 Vereinigung für Atomenergie, Schweizerische -, C 290; M 176, 274; N 344  
 Vereinigung diplomierter Chemiker HTL, Schweizerische -, M 176, 275  
 Vereinigung für Klinische Chemie, Schweizerische -, M 175, 274  
 Vererbung, Plastidiale DNS und extrachromosomale -, 47  
 Verfahren zum Studium von kolloiden Systemen und Makromolekülen; Die Röntgenkleinwinkelstreuung, ein -, V 96  
 Verfahrenstechnik; Beiträge zur -, Band 9, B 74  
 Verfahrenstechnik der Lebensmittelverarbeitung, Fortschritte in der -, N 205, 373  
 Verlag Almquist & Wiksell, Stockholm, N 311  
 Verlag Chapman & Hall, London, N 206  
 Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, C 173, 421; N 70, 175, 255  
 Verlag Dekker, New York, N 175  
 Verlag Elsevier Sequoia S.A., Lausanne, N 103, 311  
 Verlag Forster AG, Zürich, N 255  
 Verlag Gordon & Breach, London N 373  
 Verlag Heyden & Son Ltd., London, N 255, 422  
 Verlag Springer, Berlin, N 311  
 Verpackung, Expansionsfaktor vieler Unternehmer, N 69  
 verre sodocalcique, Etude de la séparation rapide de traces métalliques sur le -, 125  
 verre sodocalcique, Propriétés du - et son application à la séparation de quelques radioisotopes, V 244  
 Verrerie de St-Prex, C 32  
 Versammlungsberichte, 28, 63, 94, 128, 169, 197, 240, 275, 338, 366, 381, 401  
 Vertrieb Beuth GmbH, Berlin/Köln, N 344  
 Vibrating Molecules, B 424  
 Vibrationszustände, Angeregte - im Rotationsspektrum von Azulen, V 410

VIEHE H. G. N 173  
 Vinyl-Kationen, 87  
 Virusproteinen in reiner kristalliner Form, Darstellung von Enzymen und -, C 254  
 Virusreproduktion, Molekularer Mechanismus der -, C 420  
 visuellen Systems, Kohärent-optische Zeichenerkennung als Modell des -, V 277  
 Vitamin C, Bildung von 5-Methyl-4-hydroxy-3-furanon und Alginetin aus Pentosen und -, V 369  
 Vitamingebiet, Großprozesse auf dem -, C 421  
 VLUGTER J. C. N 204  
 VOEGELE H. N 131  
 VOELTER W. 27; Erratum, 76  
 VOGEL ROSMARIE, N 71, 206  
 Voigtländer-Medaille, Goldene - der Wiener Photographischen Gesellschaft, C 420  
 Vokabularium der grenzflächenaktiven Stoffe, N 70  
 Vorläufige Mitteilungen, siehe Kurze Mitteilungen  
 Vorträge, N 32, 68, 131, 173, 204, 344, 372, 381, 383, 421  
 VRIES H. DE, 121  
 VSGT (Verband Schweizerischer Gummi- und Thermoplast-Industrieller), N 206  
 VtB-Tape-Service, N 255  
 VtB-Verfahrenstechnische Berichte, N 255  
 VTCC, Verein der Textilchemiker und -coloristen e.V., N 131

## W

WAGNIÈRE I. G. N 69; V 240  
 WAIDELICH W. N 204  
 WALDNER F. C 67  
 WALKER R. M. 108  
 WALTHARD F. P. M 337  
 Wälzkolbenpumpen, 316  
 Dr. A. Wander AG, Bern, 122, 334; N 70, 174  
 - Forschungsinstitut, 122; N 174  
 Wanderings of a Biochemist, B 426  
 WARD H. R. N 69  
 Wärmeaustausch, Rektifikation, Extraktion, N 255  
 Wärmeübertragung zwischen flüssigen Phasen, Zur Wirkung von Adsorptionsschichten auf die -, N 204  
 Warner W. R. C 421  
 WASER P. G. C 420  
 Wasser, Abgas, Abfall, N 70  
 Wasserchemie; Tagung der Fachgruppe -, in Bad Reichenhall, 17. bis 19. Mai 1971, N 69  
 Wasserdestillierapparat, Fi-Streem-, 260  
 wasserfreiem Fluorwasserstoff, pH-Messung in -, V 244  
 Wasserverschmutzung, Mettler-Waagen im Einsatz gegen Luftverunreinigung und -, 428

Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz; Eidgenössische Anstalt für –, C 130, 310; N 70; V 281  
 Wastes Management, International Reference Centre for –, N 70  
 Water Supply Congress and Exhibition; IX. International –, in New York, 11. bis 15. September 1971, N 205  
 Waterloo University, Ontario (Canada), C 204  
 WEBER E. C 31  
 WEBER W. C 67  
 Webmaschinenbaues, Pionierleistungen auf dem Gebiete des –, C 173  
 WEEDON B.C.L. N 173, 174  
 WEHRLI H. C 372  
 WEIBEL M. C 32  
 Weinkontamination durch industriebedingte Emissionsprodukte, Ein Fall von –, V 369  
 WEISSMANN C. C 32, 204, 420  
 Weizmann Institute of Science, Rehovoth (Israel), 54, 59; N 205  
 – Department of Isotopes, 54, 59  
 Wellenabdichtungen, Schmieranlagen für – bei Rührwerkantrieben, 108  
 Weltgesundheitsorganisation, C 130  
 WENDLANDT W. W. M 176, 275; V 342  
 WENDT H. N 32  
 WENGER R. C 204  
 Werkstoffkunde der Kunststoffe, B 211  
 WERNER H. N 175  
 Alfred-Werner-Medaille der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft, C 203  
 Abraham-Gottlob-Werner-Medaille, C 371  
 Werner-Preis 1971, C 203  
 WERRA D. DE, C 204, 310  
 WEST T. S. M 176, 275  
 West Virginia University, Morgantown, N 174; V 282  
 WHO (World Health Organization), C 130  
 WIDEROE R. C 101  
 WIDMER B. C 254  
 WIDMER F. C 372  
 WIEGREBE W. C 254  
 WIELAND-ZAHN A. C 371  
 Wiener Photographische Gesellschaft, C 420  
 WILKE G. N 372, 421  
 WILSON C.T.R. 108

WILSON L.A. 222  
 WILLSTÄTTER R. C 68  
 WINTERSTEIN E. C 67  
 WINZER G. N 131  
 Wirkung der Cyclopeptide aus *Amanita Phalloides*; Struktur, Konformation und –, V 66  
 Wirtschaft, 36, 72, 104, 133, 176, 207, 256, 291, 312, 344, 374, 422  
 Wissenschaft – Forschung, 383  
 Wissenschaft und Forschung; Abteilung –, Sektion Atomforschung, N 33  
 Wissenschaft und Kultur, Band 24, B 105  
 wissenschaftlichen Austausch, Amerikanisch-Schweizerische Stiftung für –, C 421  
 wissenschaftlichen Forschung, Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der –, 26, 54, 124, 153, 194, 222, 223, 238, 247, 306, 325, 332, 334, 336, 362, 403; C 68, 102, 173; V 252, 415  
 Wissenschaftspreise der Stadt Genf, C 254  
 Wissenschaftsrat, Schweizerischer –, N 132  
 WITKOP B. N 204  
 DE WITT, N 70  
 Wittig-Reaktion, Mechanismus und Stereochemie der – mit «reaktiven» Yliden, V 171  
 WOJNAROWSKI W. V 246  
 Wolff-Umlagerung, Oxiren als Zwischenprodukt der photochemischen –, V 249  
 WUEST H. M. C 421  
 WUNDERLICH B. V 343  
 WYSS E. M 337  
 WYSS O.A.M. C 68

## X

Xanthophyll (Lutein), Absolute Konfiguration von –, 192  
 xrs (X-Ray Spectrometry), N 422  
 p-Xylol, Reaktionskinetische Untersuchungen der heterogenen Gasphasenoxydation von –, 398

## Y

Yliden, Mechanismus und Stereochemie der Wittig-Reaktion mit «reaktiven» –, V 171

## Z

ZÄHLER P. 360; N 173, 204  
 Zeichenerkennung, Kohärent-optische – als Modell des visuellen Systems, V 277  
 Carl Zeiß, Oberkochen, 108  
*Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik*, C 32  
 Zellen, Feinstruktur der –, C 173  
 Zellkernen, Protein-Katabolismus in –, V 172  
 Zellmembranen, Protein-Lipoid-Wechselwirkungen in –, V 280  
 Zelloberflächen, Über Mucoide von –, 10  
 Zentralverband schweizerischer Milchproduzenten, C 343  
 Zerfalls von Isopolybasen, Kinetik der Bildung und des –, V 97  
 Zerfallsreaktionen bei  $\alpha,\omega$ -disubstituierten Alkanen, Neuartige massenspektrometrische –, V 251  
 ZERGENYI J. 88  
 Ziele in der Naturstoffchemie, Neue –, V 288  
 ZIMMER H. C 204  
 ZIMMERMANN H. E. 306  
 Zinc-Silver Oxide Batteries, B 376  
 Zirkulardichroismus, Identifizierung der Verknüpfungsstellen Zucker-Aglykon bei Flavonglykosiden mit –, 26; Erratum, 76  
 ZOCCA A. C 32  
 ZOLLINGER H. N 70, 132, 290  
 Zucker-Aglykon, Identifizierung der Verknüpfungsstellen – bei Flavonglykosiden mit Zirkulardichroismus, 26; Erratum, 76  
 ZUCKERKANDL E. N 311  
 ZUERCHER R. F. 310  
 Zürich, Chemische Gesellschaft –, N 32, 69, 173, 204, 372, 421; V 31, 64, 198  
 ZÜRRER T. C 130  
 Zweistufige Sigulett-Photocycloadditionen, 230; V 248  
 Zwischenprodukt der photochemischen Wolff-Umlagerung, Oxiren als –, V 249  
 Zwischenstoffe, Aus der Chemie reaktiver stickstoffhaltiger –, V 240  
 Zwischenstufen, Relative – in der Borchemie, V 99  
 Zyklisationsreaktionen von Acetylenketonen, V 248



## Die Evolution von Primärstrukturen\*

Von PIERRE JOLLÈS

Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, 96, boulevard Raspail, Paris 6<sup>e</sup>

Neben Stoffwechsel und Reproduktion, d.h. Vermehrung mit Vererbung, gehört Erbwandel durch Mutationen zu den für das Leben charakteristischen Vorgängen. Mutation erzeugt im Zusammenwirken mit der Selektion durch die Umwelt die stammesgeschichtliche *Evolution*: sie ist ihr Motor. Vererbung, d.h. Wiederkehr elterlicher Eigenarten bei den Nachkommen als das konservative Prinzip des Lebens, wird letztlich dadurch bewirkt, daß der Träger der Erbinformation in der Zelle, die Desoxyribonukleinsäure (DNS), durch Replikation vermehrt wird und die DNS-Kopien an die Nachkommen weitergegeben werden<sup>1</sup>.

Die Mutation als progressives, Neues schöpfendes Prinzip besteht in der Änderung dieser Erbinformation. Während bei der Reproduktion exakte Replikation der DNS und somit Vererbung die Regel ist, stellen die Mutationen seltene «Ausnahmen» dar. Die Chance, daß ein Gen bei der Replikation mutiert, ist normalerweise sehr klein ( $10^{-5}$  bis  $10^{-9}$  pro Verdoppelung). Diese Kleinheit der natürlichen «spontanen» Mutationsraten ist sinnvoll; durch sie wird trotz möglicher Veränderlichkeit die Lebensfähigkeit auf dem erreichten, bewährten Niveau gehalten. Eine gewisse Mutabilität ist aber notwendig, um die Fähigkeit der Art zur Anpassung an neue Umstände zu garantieren und die Evolution voranzutreiben<sup>1</sup>.

### Evolution und Proteine

Bis vor kurzem betrachtete man Evolution meistens anatomisch-morphologisch; die wichtigste Quelle hierfür waren der Vergleich von Ähnlichkeiten und Unähnlichkeiten lebender Organismen. Das ist die Betrachtung als Makroevolution, die sich aus zahlreichen kleinen Evolutionsschritten ergibt. Morphologische Differenzen sind notwendigerweise die Folge von Differenzen auf molekularer Basis, also von Veränderungen, von Mutationen, auf dem Niveau der Nukleinsäuren<sup>2</sup>.

Jeder heute auf der Erde lebende Organismus trägt eine detaillierte Aufzeichnung seines genetischen Vorlebens in sich, und zwar seit Beginn des Lebens auf der

Erde. Diese Aufzeichnung ist in verschlüsselter Form im genetischen Material der DNS enthalten. Man könnte also die Evolution durch die genaue Analyse der DNS von verschiedenen Spezies untersuchen<sup>2</sup>. Dies wird in Zukunft möglich sein, doch heute sind die Methoden dazu noch nicht weit genug entwickelt. Um die Evolution auf molekularer Basis, also die Mikroevolution, zu untersuchen, wendete man sich deshalb den direkten Produkten der Gene, den Proteinen, zu. Viele Punkte der phylogenetischen Geschichte, der Evolution alles Lebenden, konnten dank der Proteine aufgeklärt werden. Die Spezifität eines Proteinmoleküls, seine biologische Funktion, ist bedingt durch die Zahl der Aminosäuren im Proteinmolekül und ihre Aufeinanderfolge, die Aminosäuresequenz oder Primärstruktur.

### Gleichartigkeit der chemischen Vorgänge bei allen Organismen

Mit der Zeit wurde es klar, daß die chemischen Vorgänge, die zur Erhaltung des Lebens dienen, bei allen Organismen eine erstaunliche Gleichartigkeit zeigen. Alle Zellen benützen Polyphosphate für Energie benötigende Biosynthesen. Alle Zellen synthetisieren und speichern gleichartige Substanzen, wie Fette, Zucker oder Proteine. An vielen metabolischen Reaktionen und anderen Elementarvorgängen sind zahllose Enzyme mit ihren Coenzymen beteiligt. Die Biosynthese aller Proteine erfolgt durch einen Code, und alle Untersuchungen weisen darauf hin, daß der Code universell ist. Die Natur bedient sich bei den biochemischen Reaktionen in den Zellen auch nur einer beschränkten Anzahl niedermolekularer Substanzen als Wirkstoffe, die bei allen Lebewesen immer wieder dieselben sind (Nicotinamid, Pyridoxal, Glutathion, Flavinoide, Carotene, Hämgruppen, Eisen-sulfid).

Daß so viele Koinzidenzen ganz unabhängig in so verschiedenen Organismen zufällig entstanden sein sollten, ist nicht glaubhaft. Ferner scheint es ganz unwahrscheinlich, daß durch Zufall zwei ganz unabhängige Organismen, wie das Rind und die Erbse, dasselbe Histon entwickelt haben<sup>3</sup>. Das Phänomen der Evolution ist durch diese biochemischen Aspekte weitaus besser illustriert als durch bloße morphologische oder embryologische Diskussionen. Hier möchte ich ein Wort des Schweizer

\* Vortrag, gehalten am Symposium über Biopolymere, veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband am 26. August 1970 in Bern.

<sup>1</sup> R. W. KAPLAN, in *Molekularbiologie* (T. WIELAND und G. PFLEIDERER, ed.), 3. Auflage, Umschau-Verlag, Frankfurt am Main 1969, S. 73.

<sup>2</sup> H. SUND, *Evolution und Struktur der Proteine*, Universitätsverlag Konstanz 1968, S. 20-1.

<sup>3</sup> R. J. DELANGE, D. M. FARNBROUGH, E. L. SMITH und J. BONNER, *J. Biol. Chem.*, 243 (1968) 5906.





Neben den Punktmutationen gibt es auch «Nonsense»-Mutationen, Segment- oder Chromosomenmutationen.

Als spontan oder natürlich bezeichnen wir die Mutationen, die ohne Eingriff des Menschen geschehen, z. B. durch ionisierende Strahlen, durch Stoffwechselprodukte, durch Enzyme, usw. Sie vor allem sind diejenigen, welche die natürliche Evolution vorantreiben. Eine Aminosäuresubstitution, wie soeben beschrieben, bezeichnet man daher auch als Evolutionseinheit<sup>1</sup>.

Mutationen sind vielleicht weniger selten, als es scheint, aber viele Änderungen waren höchstwahrscheinlich letal, und solche Mutanten können eben heute nicht mehr gefunden werden.

In der Evolutionsgeschichte von Proteinen ein und derselben Familie sei noch auf zwei weitere seltene Vorgänge hingewiesen: auf die Insertion und die Deletion von Aminosäuren.

#### Mutationsgeschwindigkeiten

Man hat aufgrund der Ergebnisse, die man mit den traditionellen Methoden der Paläontologie erhalten hatte, und aufgrund der Aminosäuredifferenzen zu berechnen versucht, wann sich die verschiedenen Arten aus einer gemeinsamen Vorstufe unabhängig voneinander weiterentwickeln begannen. Man konnte auch dank der Aufklärung der Struktur verschiedener Proteine ein und derselben Familie errechnen, wie viele Jahre bei dieser Familie vergehen müssen, um einen Aminosäureaustausch, also eine Mutation, wirksam werden zu lassen. Die Mutationsgeschwindigkeiten werden ausgedrückt durch «angenommene Punktmutationen per 100 Aminosäurereste und per 100 Millionen Jahre». Tabelle II<sup>14</sup>

Tabelle II. Mutationsgeschwindigkeiten einiger Proteine<sup>14</sup>

| Proteine                                        | Angenommene Punktmutationen per 100 Aminosäurereste und 100 Millionen Jahren |
|-------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| Fibrinopeptides                                 | 90                                                                           |
| Growth hormones                                 | 60                                                                           |
| Immunoglobulins                                 | 34                                                                           |
| Kappa C region                                  | 40                                                                           |
| Kappa V region                                  | 34                                                                           |
| Heavy C region                                  | 28                                                                           |
| Ribonucleases                                   | 30                                                                           |
| Hemoglobins                                     | 12                                                                           |
| Beta                                            | 13                                                                           |
| Alpha                                           | 11                                                                           |
| Myoglobins                                      | 9                                                                            |
| Gastrins                                        | 9                                                                            |
| Adenohypophyseal hormones                       | 9                                                                            |
| Encephalitogenic proteins                       | 7                                                                            |
| Insulins                                        | 4                                                                            |
| Cytochromes c                                   | 3                                                                            |
| Glyceraldehyde 3-PO <sub>4</sub> dehydrogenases | 2                                                                            |
| Histones                                        | 0,06                                                                         |

zeigt, daß die Evolutionsgeschwindigkeit der verschiedenen Proteinfamilien sehr ungleich ist, was an Hand einiger Beispiele näher diskutiert werden soll. Ich möchte jedoch noch darauf hinweisen, daß die Zahlen der Tabelle II nur eine Größenordnung darstellen; bei ihrer Berechnung wird vorausgesetzt, daß sich die Evolution auch wirklich «evolutionär» und nicht «revolutionär» entwickelt hat, d. h. von Naturkatastrophen verschont geblieben ist. Letztere könnten natürlich eine sehr viel höhere Mutationsrate zur Folge haben, und die berechneten Zeiträume würden dann um vieles kürzer sein<sup>2</sup>.

#### Besonders konservative Strukturen

Proteine, die sich sehr langsam ändern, sind nur von geringem Wert für phylogenetische Studien. Aber um ein komplettes Bild der Evolutionsgeschwindigkeiten zu geben, muß deren Existenz doch erwähnt werden. In den 1,5 Milliarden Jahren seit der Divergenz der Linien, die zu Rind und Erbse führten, sind nur 2 Änderungen auf 102 Aminosäureresten in den Histonen entstanden<sup>3</sup>.

#### Schneller mutierende Proteine

Hier ist an erster Stelle das Hämoglobin zu nennen<sup>15, 16</sup>. Jedes Jahr werden weitere anomale Hämoglobine gefunden und charakterisiert: in 1969 waren es 30. Das Hämoglobin des erwachsenen Menschen (Hb A) ist aus vier Polypeptidketten, zwei  $\alpha$ -Ketten und zwei von diesen verschiedenen  $\beta$ -Ketten, zusammengesetzt. Daneben findet sich eine kleine Menge Hämoglobin A<sub>2</sub>, das sich in den  $\beta$ -Ketten (hier  $\delta$  genannt) vom normalen Hämoglobin unterscheidet. Vor der Geburt ist das Protein des menschlichen Blutfarbstoffs anders als danach: das fötale Hämoglobin besteht aus denselben  $\alpha$ -Ketten, aber zwei  $\gamma$ -Ketten stehen an Stelle der  $\beta$ -Ketten.

Die  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Ketten sind strukturell so nahe miteinander verwandt, daß es naheliegt, anzunehmen, daß die Cistrons, die für ihre Synthese verantwortlich sind, von einem gemeinsamen Genvorläufer abstammen, der sich mehrfach verdoppelt hat. Dies gilt auch für das rote Porphyrin-tragende Myoglobin. Durch Röntgenstrukturanalyse konnte gezeigt werden, daß die Faltung der Polypeptidketten von Wal-Myoglobin und Hämoglobin identisch ist<sup>8</sup>. Um zu dem hohen Grad an Übereinstimmung zu kommen, muß man an einigen Stellen der  $\alpha$ -Kette Lücken lassen, die infolge von Genmutationen entstanden sein können<sup>4</sup> (Abb. 2).

Die am schnellsten mutierenden Sequenzen sind die der Fibrinopeptide, die N-terminalen Aktivationspeptide des Fibrinogens, die nach Einwirkung von Thrombin entstehen. Man konnte Differenzen sogar bei äußerst naheliegenden Spezies wie Hund und Fuchs feststellen<sup>17</sup>.

<sup>15</sup> G. BRAUNITZER, K. HILSE, V. RUDLOFF und N. HILSCHMANN, *Advances Prot. Chem.* 19 (1964) 1.

<sup>16</sup> E. ZUCKERKANDL, *Amer. Scientist* 212 (1965) 110.

<sup>17</sup> B. BLOMBACK, M. BLOMBACK, A. HENSCHEN, B. HESSEL, S. IWANAGA und K. R. WOODS, *Nature* 218 (1968) 130.

<sup>14</sup> M. O. DAYHOFF, *Atlas of Protein Sequence and Structure*, The National Biomedical Foundation, Silver Spring (Md., USA) 1969.



**Tabelle III. Aminosäuredifferenzen zwischen den Cytochromen c verschiedenen Ursprungs<sup>20</sup>**

| Spezies   | Vergleich            | Variante<br>Aminosäure-<br>restezahl | Divergenzen<br>der Linien<br>in Millionen<br>von Jahren |
|-----------|----------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Huhn      | Kaninchen            | 8                                    | 280<br>(ange-<br>nommen)                                |
|           | Schwein, Schaf, Rind | 9                                    |                                                         |
|           | Hund                 | 10                                   |                                                         |
|           | Pferd                | 11                                   |                                                         |
|           | Känguruh             | 12                                   |                                                         |
|           | Affe                 | 12                                   |                                                         |
|           | Mensch               | 13                                   |                                                         |
| Thunfisch | Kaninchen            | 17                                   | 490<br>(berechnet)                                      |
|           | Schwein, Rind, Schaf | 17                                   |                                                         |
|           | Hund                 | 18                                   |                                                         |
|           | Pferd                | 19                                   |                                                         |
|           | Känguruh             | 20                                   |                                                         |
|           | Affe                 | 21                                   |                                                         |
|           | Mensch               | 21                                   |                                                         |
|           | Huhn                 | 17                                   |                                                         |
| Motte     | Kaninchen            | 26                                   | 750<br>(berechnet)                                      |
|           | Hund                 | 26                                   |                                                         |
|           | Schwein, Rind, Schaf | 27                                   |                                                         |
|           | Känguruh             | 29                                   |                                                         |
|           | Pferd                | 29                                   |                                                         |
|           | Affe                 | 30                                   |                                                         |
|           | Mensch               | 31                                   |                                                         |
|           | Huhn                 | 27                                   |                                                         |
| Hefe      | Thunfisch            | 33                                   | 1180<br>(berechnet)                                     |
|           | Kaninchen            | 44                                   |                                                         |
|           | Schwein, Rind, Schaf | 44                                   |                                                         |
|           | Hund                 | 44                                   |                                                         |
|           | Affe                 | 44                                   |                                                         |
|           | Mensch               | 44                                   |                                                         |
|           | Pferd                | 45                                   |                                                         |
|           | Känguruh             | 45                                   |                                                         |
|           | Huhn                 | 46                                   |                                                         |
| Thunfisch | 48                   |                                      |                                                         |
| Motte     | 48                   |                                      |                                                         |

wurden von MARGOLIAŠH und SCHEJTER<sup>20</sup> Tabellen aufgestellt mit den Differenzen der Cytochromstruktur bei Spezies verschiedener zoologischer Klassen. So wurden Berechnungen angestellt, um den Zeitpunkt festzulegen, von dem an sich die verschiedenen Arten aus einer gemeinsamen Vorstufe unabhängig voneinander weiterentwickelt haben (Tabelle III).

Es sei noch bemerkt, daß Cytochrome aus Hefe und *Neurospora crassa* um 39 Aminosäuren differieren, obwohl diese beiden Einzeller nahe verwandt scheinen. Die Cytochrome von Vertebraten und Invertebraten unterscheiden sich etwa um die gleiche Anzahl Aminosäuren vom Hefe-Cytochrom. Es scheint denkbar, daß der Verlauf der evolutionären Differenzierung innerhalb der Mikroorganismen sehr viel rascher verlief als bei Tieren und höheren Pflanzen.

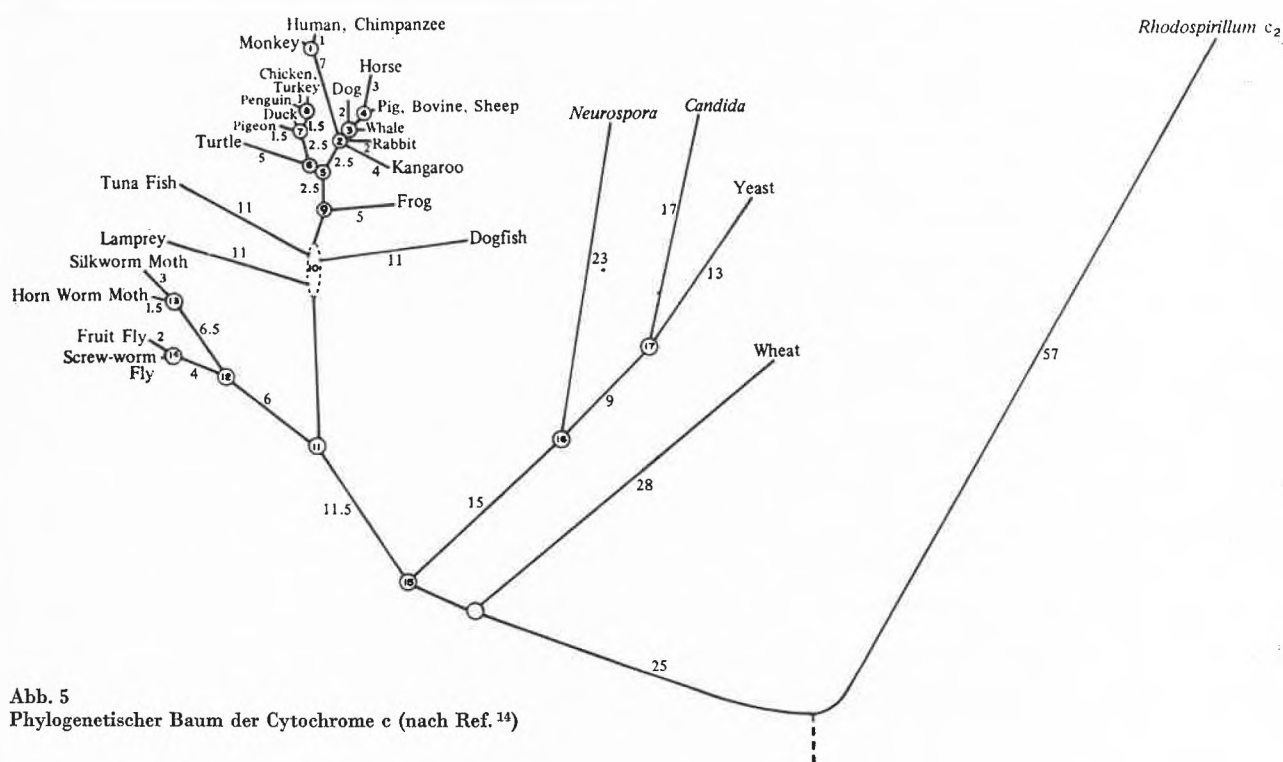
Dank den Strukturstudien konnte ein phylogenetischer Baum aufgestellt werden (Abb. 5).

Ich möchte nochmals darauf hinweisen, daß die verschiedenen Abbildungen nur mit einer Evolution vereinbar sind, die evolutionär und nicht revolutionär verlief und die eine Reihenfolge von Artverzweigungen, nicht aber eine gleichzeitige Bildung aller Arten umfaßt.

## Die Lysozyme und die Evolution eines aktiven Zentrums

Nun möchte ich auf eine Proteinfamilie zu sprechen kommen, die mir besonders nahe liegt: die Lysozyme; wir werden hier die Gelegenheit haben, von der Evolution eines aktiven Zentrums zu sprechen.

Lysozyme (EC 3.2.1.17) sind weitverbreitete Enzyme, die nicht nur in Vogeleiweißen vorkommen, sondern auch in vielen menschlichen Geweben und Ausscheidun-



**Abb. 5**  
**Phylogenetischer Baum der Cytochrome c (nach Ref. 14)**

|            |     |                                                                       |
|------------|-----|-----------------------------------------------------------------------|
| Human milk | 1   | H. Lys-Val-Phe-Glu-Arg-Cys-Glu-Leu-Ala-Arg-Thr-Leu-Lys-Arg-Leu-Gly-   |
| Hen        | 1   | Gly Ala Ala Met His                                                   |
| Duck II    | 1   | Tyr Ser Ala Ala Met                                                   |
| Human milk | 17  | Met-Asp-Gly-Tyr-Arg-Gly-Ile-Ser-Leu-Ala-Asn-Trp-Met-Cys-Leu-Ala-      |
| Hen        | 17  | Leu Asn Tyr Gly Val Ala                                               |
| Duck II    | 17  | Leu Asn Tyr Gly Val Ala                                               |
| Human milk | 33  | Lys-Trp-Glu-Ser-Gly-Tyr-Asn-Thr-Arg-Ala-Thr-Asn-Tyr-Asn-Ala-Gly-Asp   |
| Hen        | 33  | Phe Asn Phe Gln Arg Asp Thr Asn ⓪                                     |
| Duck II    | 33  | Asn Tyr Ser Phe Gln Arg Thr Asp ⓪                                     |
| Human milk | 50  | Arg-Ser-Thr-Asp-Tyr-Gly-Ile-Phe-Glu-Ile-Asn-Ser-Arg-Tyr-Trp-Cys-      |
| Hen        | 49  | Gly Leu Gln Trp                                                       |
| Duck II    | 49  | Gly Leu Trp                                                           |
| Human milk | 66  | Asn-Asp-Gly-Lys-Thr-Pro-Gly-Ala-Val-Asn-Ala-Cys-His-Leu-Ser-Cys-      |
| Hen        | 65  | Arg Ser Arg Leu Asn Ile Pro                                           |
| Duck II    | 65  | Ser Lys Gly Ile Pro                                                   |
| Human milk | 82  | Ser-Ala-Leu-Leu-Glx-Asx-Asx-Ile-Ala-(Ala, Asx, Val, Ala)-Cys-Ala-Lys- |
| Hen        | 81  | Ser Ser Thr Ser Asn                                                   |
| Duck II    | 81  | Val Arg Ser Thr Glu Ala Arg                                           |
| Human milk | 98  | Arg-⓪-Val-Arg-Asp-Pro-Gln-Gly-Ile-Arg-Ala-Trp-Val-Ala-Trp-Arg-Asn-    |
| Hen        | 97  | Lys Ile Ser Gly Asp Met Asn                                           |
| Duck II    | 97  | Ile Ser Gly Asp Met Asn                                               |
| Human milk | 114 | Arg-Cys-Gln-Asn-Arg-Asp-Val-Arg-Gln-Tyr-Val-Gln-Gly-Cys-Gly-Val.OH    |
| Hen        | 114 | Lys Gly Thr Gln Ala Trp Ile Arg Arg Leu                               |
| Duck II    | 114 | Arg Gly Thr Ser Lys Trp Ile Arg Arg Leu                               |

Abb. 6. Vergleich der Strukturen von Muttermilch- (<sup>6</sup> und J. JOLLÈS und P. JOLLÈS, unveröffentlichte Resultate, 1970), Enteneiweiß-<sup>23</sup> und Hühner-eiweißlysozymen <sup>5</sup>. ⓪: Deletion

gen, und bei den meisten Vertebraten und Invertebraten gefunden werden. Auch in Bakterien, Phagen und Pflanzen wurden Lysozyme festgestellt <sup>21, 22</sup>. Lysozyme hydrolysieren ein Mucopolysaccharid, welches sich in der Zellwand aller Bakterien befindet; sie bauen auch Chitin ab, allerdings viel langsamer.

Das Hühner-eiweißlysozym war das erste Lysozym, dessen Struktur ausgearbeitet wurde <sup>5</sup>. Seither haben wir einige weitere Strukturen aufgeklärt, u. a. diejenigen des Enteneiweißlysozyms II <sup>23</sup> und eines ersten menschlichen Lysozyms, des Muttermilchlysozyms <sup>6</sup>. 19 Aminosäuren unterscheiden die zwei Vogeleiweißenzyme. Die Anzahl der Unterschiede steigt auf 50, wenn man ein Vogeleiweißlysozym und das menschliche Enzym vergleicht; besonders hervorzuheben sind hier eine Deletion und eine Insertion (Abb. 6).

Alle diese Vertebratenlysozyme haben dieselbe Spezifität; jedoch schon eine ganz kleine Anzahl von Unterschieden in der Primärstruktur haben einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Einwirkens der Enzyme auf ihr Substrat. Dies kommt ganz besonders zum Vorschein, wenn man dreidimensionale Modelle vergleicht, welche die enzymatische Aktivität als eine Funktion von pH und Ionenstärke wiedergeben <sup>24</sup> (Abb. 7).

Im Falle der Lysozyme kann man auf zwei weitere Fragen eine Antwort geben: Gibt es Lysozyme, die von Hühner-eiweißlysozym ganz verschiedene Strukturen aufweisen, und – gibt es Substanzen, die eine dem Hühner-

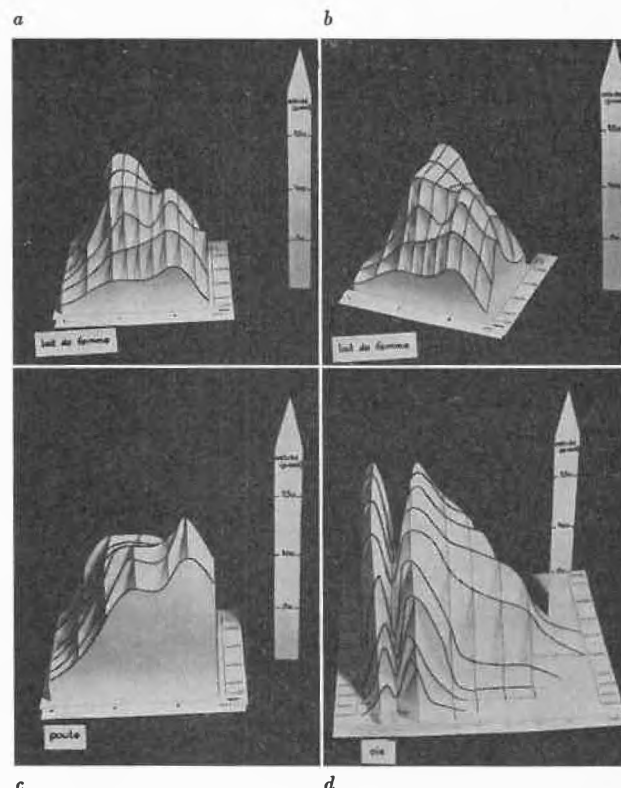


Abb. 7. Lytische Aktivität (v %) von Muttermilch- (a und b), Hühner-eiweiß- (c) und Gänseeiweißlysozymen (d) als eine Funktion von pH und Ionenstärke <sup>24</sup>

enzym ähnliche Struktur besitzen, jedoch keine biologische Aktivität zeigen?

TSUGITA <sup>25</sup> beschrieb die Struktur zweier Phagenlysozyme, die vom Hühnerenzym total verschieden sind,

<sup>21</sup> P. JOLLÈS, *Angew. Chem. int. Ed.* 3 (1964) 28.

<sup>22</sup> P. JOLLÈS, *Angew. Chem. int. Ed.* 8 (1969) 227.

<sup>23</sup> J. HERMANN und J. JOLLÈS, *Biochim. Biophys. Acta* 200 (1970) 178.

<sup>24</sup> J. SAINT-BLANCARD, P. CHUZEL, Y. MATHIEU, J. PERROT und P. JOLLÈS, *Biochim. Biophys. Acta* 220 (1970) 300.

<sup>25</sup> A. TSUGITA und M. INOUE, *J. Mol. Biol.* 37 (1968) 201.

was die Primärstruktur anbelangt, und eine besondere Affinität zu *E. coli*-Zellen haben. Wir selbst haben Untersuchungen mit einigen Invertebratenlysozymen und dem Weißbrühenlysozym unternommen, die uns zeigten, daß einige dieser Enzyme keine guten Muramidasen sind, wie dies für die Vertebratenlysozyme üblich ist, und sich statt dessen als ausgezeichnete Chitinasen erweisen. Es bleibt abzuwarten, ob die Strukturen von Lysozymen und Chitinasen (EC 3.2.1.14) Gemeinsamkeiten aufweisen.

BREW *et al.*<sup>26</sup> fanden kürzlich, daß Kuh- $\alpha$ -Lactalbumin und Hühnerweißlysozym sehr nah verwandte Strukturen haben, obwohl auf den ersten Blick diese zwei Proteine gar nichts miteinander zu tun haben. Immunologische «cross-reactions» konnten jedoch zwischen dem  $\alpha$ -Lactalbumin und den Lysozymen nicht festgestellt werden<sup>27, 28</sup>.  $\alpha$ -Lactalbumin selbst besitzt auch keine biologische Aktivität. Man weiß jedoch heute, daß es eine der Untereinheiten des Enzyms Lactose-Synthetase (EC 2.4.1.c) darstellt, das die Synthese des Milchzuckers reguliert, indem es die Galaktose statt mit N-Acetylglucosamin mit Glucose verknüpft.

Nach Beobachtungen von PHILLIPS<sup>9</sup>, BLAKE<sup>29</sup> und VERNON<sup>30</sup> verläuft die Spaltung des Lysozymsub-

strates vermutlich folgendermaßen (Abb. 8): 1. Das Substrat wird an das Enzym gebunden und durch Wasserstoffbrücken und andere Kräfte in einer günstigen Lage fixiert. Hierbei wird der Ring des vierten Zuckerrestes verzerrt und in eine zur Bildung eines Carboniumions günstige Konformation gebracht. Das Substrat ist hier ein Hexasaccharid (NAG-NAM-NAG-NAM-NAG-NAM). 2. Die Seitenkette von Glu 35 überträgt ein Proton auf das glykosidische Sauerstoffatom. 3. Die Heterolyse der Bindung zwischen C-1 und diesem Sauerstoffatom führt zu einem Carboniumion, das durch Wechselwirkung mit der negativen Ladung der Seitenkette von Asp 52 stabilisiert wird. 4. Das so aus dem Substrat entstandene Disaccharid diffundiert vom Enzym ab, ein Wassermolekül greift das Carboniumion an, und die Hydrolyse ist beendet. Hiernach sind also drei Faktoren für die katalytische Wirkung wichtig: allgemeine Säurekatalyse, Aktivierung des Substrats durch konformative Verzerrung und elektrostatische Wechselwirkung. Der für die Aktivität der Lysozyme wichtige Glutaminsäurerest Nr. 35 ist im  $\alpha$ -Lactalbumin durch einen Histidinrest ersetzt. Dies erklärt höchst wahrscheinlich, warum diesem Protein die lysierende Wirkung fehlt.

#### Evolution der Substratspezifität

Das Studium der Lysozyme hat uns somit zum Studium der Evolution der Substratspezifität geführt.

Durch Divergenz aus einem gemeinsamen Ahnenprotein können im Laufe der Evolution auch Enzyme verschiedener Substratspezifität entstanden sein<sup>4</sup>. Der Strukturvergleich von Trypsin (EC 3.4.4.4)<sup>31, 32</sup> und Chymotrypsin (EC 3.4.4.5)<sup>33</sup> hat durch die große Zahl der übereinstimmenden Aminosäurepositionen (40%) zweifellos Homologie, d.h. gemeinsame Herkunft, ergeben.

Sie gehören beide zu den Proteinasen, deren katalytische Wirkung auf einer Umesterung der zu spaltenden Peptidbindung auf die Hydroxylgruppe eines bestimmten Serinrests beruht. Diese wird durch einen oder zwei Histidinreste ermöglicht, die sich durch die räumliche Faltung der Polypeptidketten von 222 (Trypsin-) bzw. 230 (Chymotrypsin-) Aminosäuren in nächster Nachbarschaft befinden kann, obwohl sie in der Kette um etwa 140 Aminosäuren vom Serin entfernt sind. Beim Vergleich der an der Wirkung beteiligten Peptidsequenzen von Rindertrypsin und -chymotrypsin A ergibt sich nahezu völlige Übereinstimmung. Auch andere Enzyme – wie z. B. Elastase (EC 3.4.4.7)<sup>34</sup> aus der Bauchspeicheldrüse des Schweins – ist dem Trypsin und Chymotrypsin sehr ähnlich<sup>4</sup> (Abb. 9).

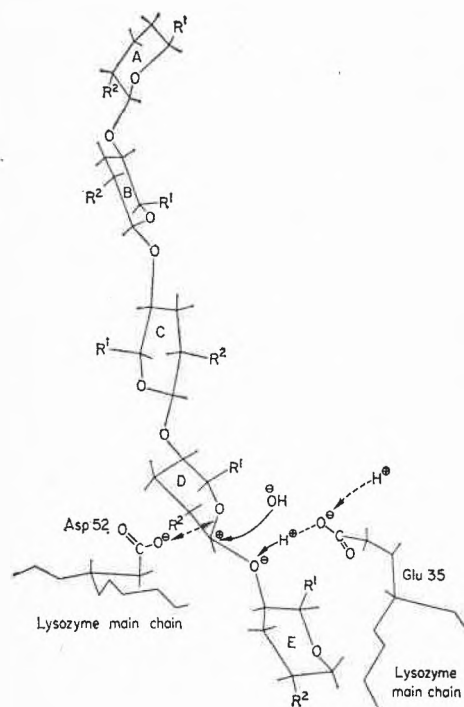


Abb. 8. Die Spaltung eines Substrates durch Lysozym<sup>9</sup> (A, C und E: N-Acetylglucosamin; B und D: N-Acetylmuraminsäure)

<sup>26</sup> K. BREW, T. C. VANAMAN und R. L. HILL, *J. Biol. Chem.* 242 (1967) 3747.

<sup>27</sup> R. ARNON und E. MARON, *J. Mol. Biol.* 51 (1970) 703.

<sup>28</sup> A. FAURE und P. JOLLÈS, *FEBS Letters* 10 (1970) 237.

<sup>29</sup> C. C. F. BLAKE, L. N. JOHNSON, G. A. MAIR, A. C. T. NORTH, D. C. PHILLIPS und V. R. SARMA, *Proc. Roy. Soc. (London)* 167 B (1967) 378.

<sup>30</sup> C. A. VERNON, *Proc. Roy. Soc. (London)* 167 B (1967) 389.

<sup>31</sup> M. CHARLES, M. ROVERY, A. GUIDONI und P. DESNUELLE, *Biochim. Biophys. Acta* 69 (1963) 115.

<sup>32</sup> B. S. HARTLEY, J. R. BROWN, D. L. KAUFFMAN und L. B. SMILLIE, *Nature* 207 (1965) 1157.

<sup>33</sup> J. R. BROWN und B. S. HARTLEY, *Biochem. J.* 101 (1966) 214.

<sup>34</sup> D. M. SHOTTON und B. S. HARTLEY, unpublished results, 1969.

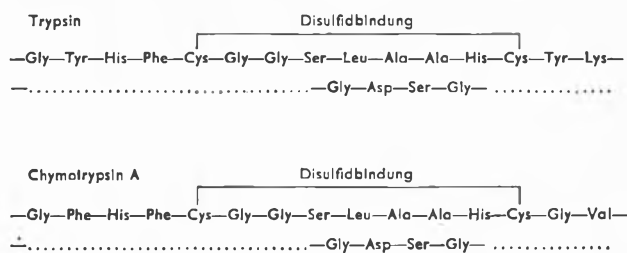


Abb. 9. Vergleich der Aminosäuresequenzen an den Wirkstellen von Trypsin und Chymotrypsin A des Rindes

Außer der soeben dargestellten Wirkungsstelle besitzt jedes Enzym eine für die Spezifität verantwortliche Stelle, an der die zu spaltende Peptidbindung angelagert werden muß, so z. B. basische Seitenketten von Lysin oder Arginin im Falle des Trypsins, hydrophobe Seitenketten im Falle des Chymotrypsins. So ist die Annahme berechtigt, daß eine diesbezügliche Mutation aus dem ursprünglichen gemeinsamen proteolytischen Enzym die beiden Substratspezifitäten hat entstehen lassen<sup>4</sup>. Man nimmt aufgrund der Gemeinsamkeit der Serin-haltigen Peptidstruktur Asp-Ser-Gly in weiteren Enzymen, darunter dem für die Blutgerinnung wichtigen Thrombin, und der ähnlichen Struktur Glu-Ser-Ala in Ester-spaltenden Enzymen an, daß alle aus einer noch viel älteren Urform hervorgegangen sind (Abbildungen 10 und 11). Einige Bakterien- und Pilzproteinasen haben am «aktiven» Serin eine andere Umgebung, z. B. -Thr-Ser-Met-<sup>4</sup>.

| Enzyme                | Sequence                                                          |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Chymotrypsin          | -Gly-Val-Ser-Ser-Cys-Met-Gly-Asp-Ser-Gly-Gly-Pro-Leu-Val-Cys-Lys- |
| Trypsin               | -Ser-Cys-Gln-Gly-Asp-Ser-Gly-Gly-Pro-Val-Val-Cys-Ser-Gly          |
| Thrombin              | -Asp-Ser-Gly-                                                     |
| Elastase              | -Gly-Cys-Gln-Gly-Asp-Ser-(Gly,Gly,Pro)-Leu-His-Cys-Leu-Val        |
| Alkaline phosphatase  | -Gly-Lys-Pro-Asp-Tyr-Val-Thr-Asp-Ser-Ala-Ala-Ser-Ala-             |
| Butyrylcholinesterase | -Phe-Gly-Glu-Ser-Ala-Gly-                                         |
| Acetylcholinesterase  | -Glu-Ser-Ala-                                                     |
| Liver aliesterase     | -Gly-Glu-Ser-Ala-Gly-Gly-                                         |
| Phosphoglucomutase    | -Val-Thr-Ala-Ser-His-Asp-Gly-Glu-Ser-Ala-Gly-Leu-Asp-Leu-         |
| Subtilisin: BPN'      | -Asn-Gly-Thr-Ser-Met-Ala-Ser-Pro-His-                             |
| Mold protease         | -Thr-Ser-Met-Ala-                                                 |
| Phosphorylase         | -Lys-Gln-Ile-Ser-Val-Arg-                                         |

Abb. 10. Aminosäuresequenzen in der Umgebung des «aktiven» Serinrestes von einigen Enzymen<sup>35</sup>

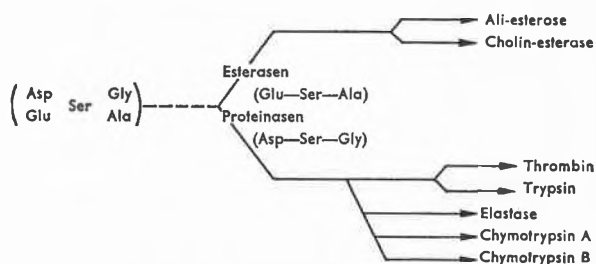


Abb. 11. Evolution von Esterasen und Proteinasen aus einer gemeinsamen Urform<sup>36</sup>

<sup>35</sup> S. J. SINGER, *Advances Prot. Chem.* 22 (1967) 9.

<sup>36</sup> G. H. DIXON, *Mechanism of Protein Evolution*, in *Assays in Biochemistry* 2 (1966) 147.

## Schlußbemerkungen

Ich möchte zum Schluß noch drei weitere Punkte erörtern.

### Angenommene Punktmutationen

Abb. 12 zeigt zusammenfassend die Punktmutationen, die aufgrund des Studiums von zehn Proteinfamilien angenommen werden. Das gleiche Bild ergibt sich, wenn man jede Familie einzeln untersucht. Die Änderungen hängen also nicht von dieser oder jener Substanzgruppe ab, sondern unterliegen allgemeineren Gesetzen. Besonders hervorzuheben ist die große Zahl von 0 und 1.

Änderungen, die auf die Mutation von nur einem Nukleotid im Gen zurückzuführen sind, werden nur selten beobachtet. Wahrscheinlich traten sie öfters auf, aber die natürliche Selektion hat sie verworfen.

### Mutabilität der verschiedenen Aminosäuren

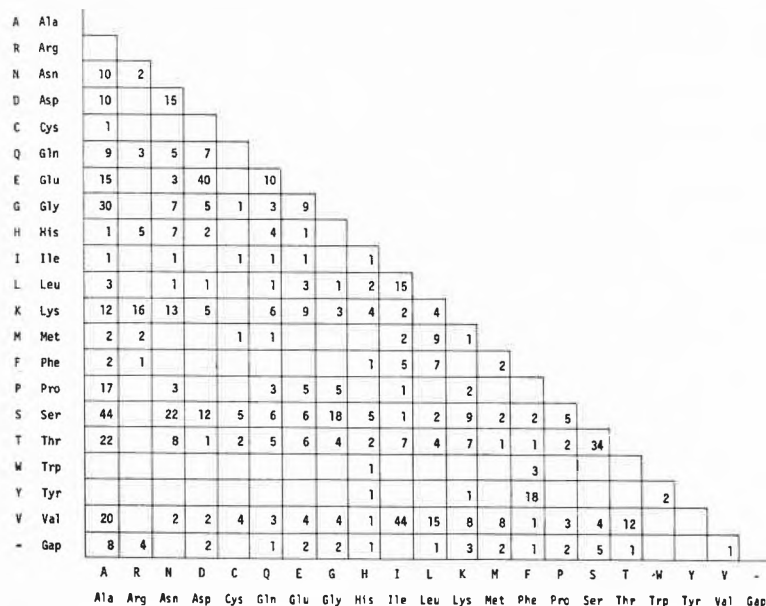
Es sei noch hervorgehoben, daß im Laufe der Evolution die verschiedenen Aminosäuren sehr unterschiedlich mutieren. In den meisten Proteinen sind Ser, Met, Asn und Ile sehr leicht mutabel. Dagegen können hydrophobe Aminosäuren, besonders Trp sowie Cys, nicht leicht ausgetauscht werden. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß diese Aminosäuren besonders wichtig für die Struktur im Raum (Tertiärstruktur) sind.

### «Restricted sequence»

Schließlich möchte ich den Begriff «restricted sequence» diskutieren<sup>37</sup>: es handelt sich um Sequenzen, die weniger oft vorkommen, als dies normalerweise der Fall sein sollte; diese Beschränkung wurde wahrscheinlich durch die natürliche Selektion aufgedrungen.

Als Beispiel möchten wir die Sequenzen Asn-X-Ser oder Asn-X-Thr (X = eine der 20 üblichen Aminosäuren) wählen. Man kennt heute ungefähr 250 komplette oder nahezu komplette Proteinstrukturen. Mit Hilfe der

<sup>37</sup> L. J. HUNT und M. O. DAYHOFF, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 39 (1970) 757.



Computer konnte man sehr schnell 20000 Tripeptide untersuchen, die in diesen Proteinen enthalten sind. Wahrscheinlichkeitsrechnungen erlaubten vorauszusagen, daß die zwei angegebenen Sequenzen  $101 \cdot 9 \pm 10 \cdot 1$  mal vorkommen sollten. Dies ist jedoch nicht der Fall; diese zwei Sequenzen kommen in den 250 Proteinen nur  $61 \pm 4$  mal vor.

Natürlich hat man das gleiche Spiel mit anderen verwandten Sequenzen durchgeführt: Glu/Gln-X-Ser/Thr, Ser/Thr-X-Asn/Asp, Ser/Thr-X-Glu/Gln. In allen diesen Fällen fand man jedoch die durch die Wahrscheinlichkeitsrechnung vorausgesagte Anzahl von Sequenzen.

Also warum diese 35% Beschränkung im Falle der Struktur Asn-X-Ser/Thr?

Man weiß heute, daß in den meisten Glykoproteinen, deren Struktur bekannt ist – ihre Zahl ist jedoch noch klein –, die prosthetische Zuckergruppe entweder durch eine O-glykosidische Bindung an Ser oder Thr des Proteinteils gebunden ist, wie im  $\kappa$ -Casein<sup>38</sup>, oder an einem Asparagin-Rest hängt, der meistens in einem Tripeptid Asn-X-Ser/Thr vorkommt<sup>39</sup>. Diese zwei Tripeptidstrukturen, die meistens auf der «akzessiblen» Seite der Proteine liegen, werden wahrscheinlich von den Zuckerübertragenden Enzymen, den Glykosyltransferasen,

leicht erkannt, die dann der Proteinkette hier eine prosthetische Zuckergruppe anhängen. Die natürliche Selektion scheint also die Etablierung dieser zwei Tripeptide in all denjenigen Fällen zu verhindern, in denen die Anwesenheit von Zuckern die normale Funktion des ursprünglichen Proteins stören würde.

Chemische Strukturstudien ermöglichten verschiedenen Wissenschaften, wie der Genetik, der Physiologie, der Immunologie, der Kristallographie und natürlich auch der Evolutionsforschung, große Fortschritte zu machen. Die Resultate der Evolutionsstudien ergaben wiederum eine große Anzahl neuer zu lösender Probleme. Die Mathematiker hatten neue Theorien und auch Computer-Programme auszuarbeiten, um die gefundenen Resultate zu interpretieren, und die synthetisierenden Chemiker sind nun wohl aufgerufen, ein «Ur-Enzym» herzustellen, welches vielleicht weitaus mehr biologische Eigenschaften besitzen könnte als die heute bekannten Enzyme.

<sup>38</sup> J. JOLLÈS, P. JOLLÈS und C. ALAIS, *Nature* 222 (1969) 668.

<sup>39</sup> A. NEUBERGER, A. GOTTSCHALK und R. D. MARSHALL, in *Glycoproteins* (A. GOTTSCHALK, ed.), Elsevier, Amsterdam 1966, S. 275.

## Über Mucoide von Zelloberflächen\*

Von G. UHLENBRUCK

Abteilung für Immunbiologie der Medizinischen Universitätsklinik Köln-Lindenthal

### Definition

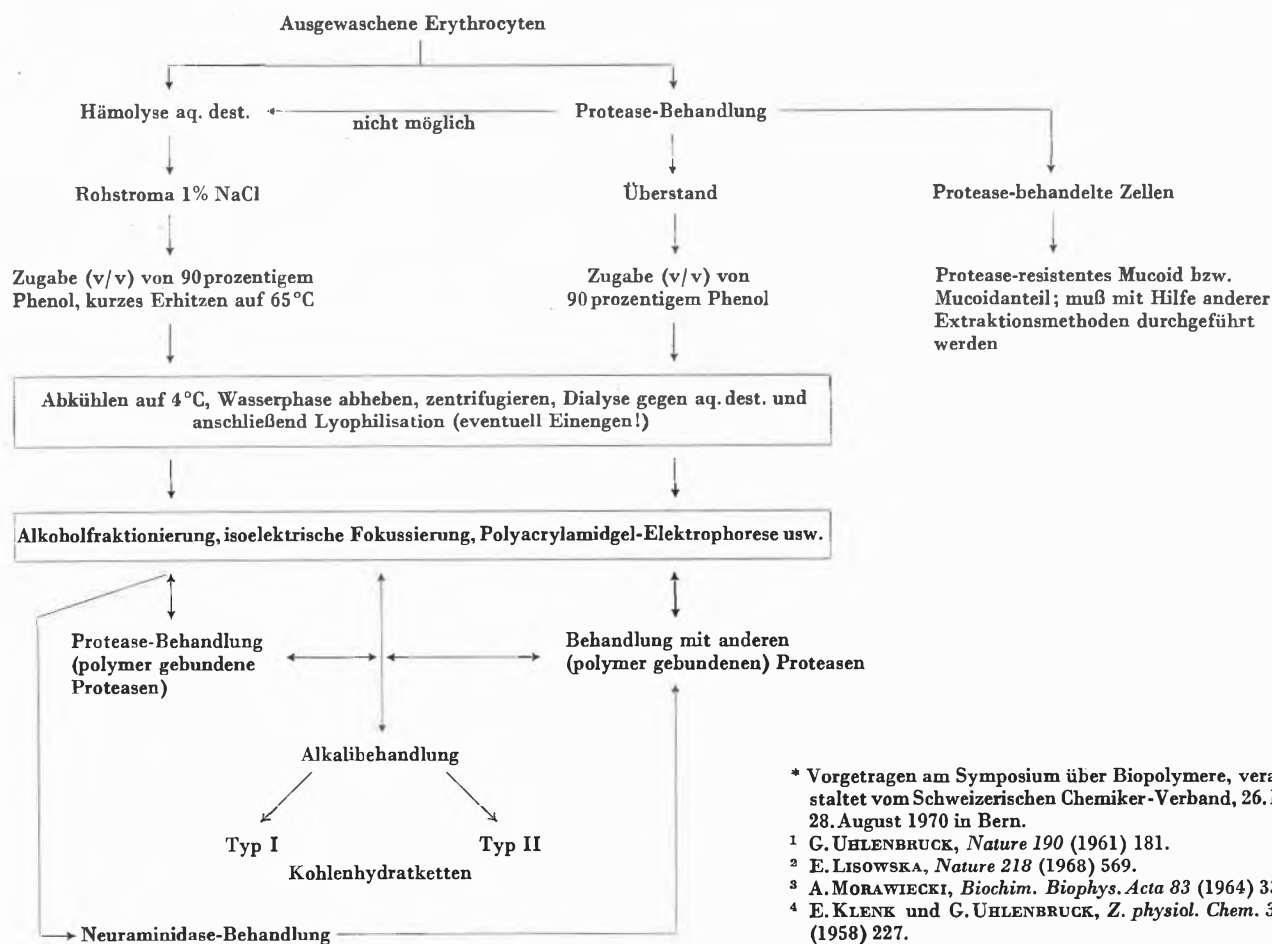
Unter Mucoiden von Zelloberflächen versteht man eine Gruppe von kohlenhydratreichen Glykoproteinen, welche auf der äußeren Oberfläche von Zellmembranen verankert sind und die zur Gruppe der neuraminsäure (NS)-haltigen Glykoproteine zählen. Sie zeichnen sich besonders dadurch aus, daß sie aus einem hydrophilen, nach außen igelförmig gerichteten kohlenhydratreichen Anteil bestehen, der größtenteils durch proteolytische Enzyme abtrennbar ist<sup>1</sup>, und einem mehr lipophilen, kohlenhydratärmeren, sogar Fettsäuren enthaltenden Anteil<sup>2</sup>, mit dem sie in die Membran eingepflanzt sind<sup>3</sup>. Letzterer ist proteaseresistent. Der Aufbau dieser Mucoide ist demnach heteropolar, wodurch sie sich von anderen, löslichen und sezernierten NS-haltigen Glykoproteinen und Mucoiden differenter Herkunft unterscheiden. Erstmals beschrieben wurden sie im Jahre 1958<sup>4</sup>.

Ihre Klassifizierung und Einordnung innerhalb der Glykoproteine kann folgendermaßen vorgenommen werden (Abb. 1):

Abb. 1. Einteilungsmöglichkeit für Glykoproteine

- I. Funktionelle: Mucine, Enzyme usw.
- II. Strukturelle: Kollagen u. a.
- III. Membranintegrierte:
  1. Blutzellen
    - a) kernlose Erythrocyten
    - b) kernhaltige Erythrocyten
    - c) Lymphocyten, Leukocyten
    - d) Thrombocyten
  2. Organtyp
    - a) verschiedene Organzellen
    - b) Tumorzellen
  3. Membranglykoproteine subzellulärer Strukturen
    - a) Nucleus
    - b) andere subzelluläre Partikel

Abb. 2. Darstellungsmethode für Erythrocytenmucoide und Mucopeptide



\* Vorgetragen am Symposium über Biopolymere, veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband, 26. bis 28. August 1970 in Bern.

<sup>1</sup> G. UHLENBRUCK, *Nature* 190 (1961) 181.

<sup>2</sup> E. LISOWSKA, *Nature* 218 (1968) 569.

<sup>3</sup> A. MORAWIECKI, *Biochim. Biophys. Acta* 83 (1964) 339.

<sup>4</sup> E. KLENK und G. UHLENBRUCK, *Z. physiol. Chem.* 311 (1958) 227.



Abb. 3. Zusammensetzung des Kohlenhydratanteils von genuine Erythrocytenmucoide und den durch Pronase von intakten Zellen abgelösten Mucopeptiden (in Klammern)

| Erythrocytenmucoide von | Gesamtreduktionswert in %                             | Neuraminsäure in % (ber. Methylglykosid)     | Hexosamin in %                                                |
|-------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Mensch (Thr, Ser, Glu)* | 15–20 (35–40)<br>Galaktose, Mannose, Fucose<br>Xylose | 15–20 (20–25)<br>N-Acetyl-NS                 | 6–12 (10–15)<br>N-Acetyl-Galaktosamin<br>N-Acetyl-Glucosamin  |
| Rind (Thr, Glu, Pro)    | 40–50 (50–55)<br>Galaktose, Mannose                   | 15–20 (15–20)<br>N-Glykoly-NS<br>N-Acetyl-NS | 15–20 (15–20)<br>N-Acetyl-Glucosamin<br>N-Acetyl-Galaktosamin |
| Pferd (Pro, Ala, Thr)   | 15–20 (20–25)<br>Galaktose, Glucose, Mannose, Fucose  | 15–20 (15–20)<br>N-Glykoly-NS<br>N-Acetyl-NS | 5–6 (5–6)<br>N-Acetyl-Galaktosamin<br>N-Acetyl-Glucosamin     |
| Schwein                 | 20–25 (25–30)<br>Galaktose, Glucose, Fucose, Mannose  | 5–10 (5–10)<br>N-Glykoly-NS<br>N-Acetyl-NS   | 10–15 (10–15)<br>N-Acetyl-Galaktosamin<br>N-Acetyl-Glucosamin |

\* = Hauptaminosäuren.

Mucoide von Zelloberflächen sind Biopolymere, d.h. aufgrund ihres heteropolaren Aufbaus aggregieren sie leicht in wäßriger Lösung. Auf diese Weise kann ihr Molekulargewicht bis zu 500 000 bis 1 Million betragen.

#### Darstellung und Charakterisierung

Als Darstellungsverfahren (Abb. 2) haben wir seinerzeit das Phenol/Wasser-Extraktionsverfahren von WESTPHAL angegeben<sup>4</sup>. Hierbei geht man vom Rohstroma aus oder aber löst die kohlenhydratreichen äußeren Mucopeptide mit Hilfe von verschiedenen Proteasen ab. Auf derart protease-behandelte Zellen läßt sich das Phenol/Kochsalz-Verfahren leider nicht mehr anwenden, da die auf der Zelloberfläche verbleibenden Glykoproteinanteile lipophil sind und in der Phenolphase verbleiben; wir sind daher zur Isolierung dieser Strukturen auf andere Darstellungsverfahren angewiesen, wie sie insbesondere auch ZÄHLER<sup>5</sup> in seiner ausgezeichneten Übersicht zu diesem Thema angegeben hat, wie beispielsweise die von BLUMENFELD<sup>6</sup>, MARCHESI<sup>7</sup> oder MADDY<sup>8</sup>, POULIK<sup>9</sup>, um nur einige zu nennen. Als Methoden der Wahl zur weiteren Charakterisierung, insbesondere zum Aufzeigen der Heterogenität, haben sich das «Isoelectric Focusing»-

sowie das Polyacrylamidgel-Elektrophoreseverfahren<sup>9</sup> erwiesen. Die Rohmucoide zeigen die in Abb. 3 zusammengestellten Analysen, wobei wiederum bemerkenswert ist, daß die durch Pronase von intakten Zellen abgelösten Anteile kohlenhydratreicher sind. Unsere Untersuchungen über die Einwirkung polymer an Träger gebundene Proteasen (Abb. 2) sind noch im Anfangsstadium, versprechen aber weitere Möglichkeiten zum Abbau und zur strukturellen Untersuchung dieser Glykoproteine.

Die in Abb. 2 angegebene Alkalibehandlung unterteilt die prosthetischen Kohlenhydratgruppen dieser Mucoide in zwei Typen ein, deren besondere Charakteristika in Abb. 4 wiedergegeben sind. Man erkennt, daß manche Rezeptoren, beispielsweise die Blutgruppenantigene M und N, dem einen, der Phytagglutininrezeptor PHA (Phaseolus-vulgaris-Agglutinin) dem anderen Typ angehören. So spricht das Fehlen von N-Acetyl-Galaktosamin für eine alkalistabile Bindung der Oligosaccharidketten an das Protein. Dies konnte vor allem von PEPPER und JAMIESON<sup>10</sup> gezeigt werden, welche mit Hilfe von zwei verschiedenen Enzymen, Trypsin und Pronase, zwei vor allem in ihrem Molekulargewicht deutlich unterschiedene Glykopeptide von Thrombocyten abspalten

Abb. 4. Bindungstypen der Kohlenhydratketten in Zelloberflächen-Glykoproteinen

| Typ I<br>alkalilabil                                                                | Typ II<br>alkalistabil                                                       | Verhalten gegen Alkali                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| N-Ac-Galm<br>Threonin, Serin<br>O-glykosidisch<br>Menscherythrocytenmucoide<br>M, N | N-Ac-Glum<br>Asparagin<br>N-glykosidisch<br>Rindererythrocytenmucoide<br>PHA | Partner Kohlenhydratseite<br>Partner Proteinseite<br>Bindungstyp<br>hauptsächliches Vorkommen<br>Rezeptoren |

<sup>5</sup> P. ZÄHLER, *Experientia* 25 (1969) 449.<sup>6</sup> O. O. BLUMENFELD, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 30 (1968) 200.<sup>7</sup> V. T. MARCHESI und E. STEERS, *Science* 159 (1968) 203.<sup>8</sup> A. H. MADDY, *Biochim. Biophys. Acta* 117 (1966) 193.<sup>9</sup> M. D. POULIK und P. K. LAUF, *Nature* 208 (1965) 874.<sup>10</sup> D. S. PEPPER und G. A. JAMIESON, *Biochemistry*, im Druck.

Abb. 5. Chemische Zusammensetzung einiger durch Proteasen von Thrombocyten abgetrennten Mucopptide (JAMIESON)

| Mucopptid | Enzym   | NS-Gehalt<br>% | Gal<br>% | GNac<br>% | GalNAc<br>% | Besonderheiten      | MW     |
|-----------|---------|----------------|----------|-----------|-------------|---------------------|--------|
| GP I      | Trypsin | 22             | 16       | 15        | 15 *        | 6% Pro, 5% Thr, Ser | 120000 |
| GP III    | Pronase | 18             | 15       | 33 **     | 0           | 10% Mannose, PHA    | 5000   |

\* alkalilabil, \*\* alkalistabil

konnten (Abb. 5, GP I und GP III). Insbesondere das GP III ist interessant, da es als Träger des von uns auf Thrombocyten nachgewiesenen PHA-Rezeptors in Frage kommt. Etwa die Hälfte der Kohlenhydratgruppen im GP I sind alkalilabil. Ähnliche «Makroglykopeptide» erhält man nach eigenen Versuchen auch aus kernhaltigen Erythrocyten.

### Oberflächenmucoide und proteolytische Enzyme

Für unsere Versuche benutzen wir vier Gruppen von Proteasen, die wir auf die Zelloberfläche einwirken lassen:

- I. Tierische Proteasen (Trypsin, Chymotrypsine, Elastase 1)
- II. Pflanzliche Proteasen (Papain, Bromelin, Ficin)
- III. Pilzproteasen (*Tritirachium album* LIMBÉR)
- IV. Bakterienproteasen (Pronase, Subtilisin, Thermolysin)

Sie alle wirken in unterschiedlicher Weise, was die Menge der abgetrennten Mucopptide anbetrifft, auf die Oberflächenglykoproteine verschiedener Zellen<sup>11</sup>. Besonders

Abb. 6. Einige wesentliche Merkmale protease-behandelter Zellen

1. Reduktion des NS-Gehaltes<sup>12</sup>.
2. Verringerung der elektrophoretischen Beweglichkeit (Ausnahmen!)<sup>12</sup>.
3. Ähnlichkeit mit bestimmten Zellen mit Oberflächenanomalien, die den Glykoproteinanteil betreffen: Blutgruppenantigene En(a-), M<sup>k</sup> des Menschen (Erythrocyten)<sup>13</sup>, Zellen bei der Paroxysmalen Nächtlichen Hämoglobinurie (PNH) (Erythrocyten und Thrombocyten).
4. Agglutination durch «inkomplette» Antikörper (d.h. solche, die aufgrund der topographischen Tiefenlage des betreffenden Rezeptors, wegen der Dicke der äußeren Glykoproteinschicht der Zelle, wegen des hohen Zetapotentials der Zellmembran oder wegen ihrer eigenen Molekülgröße normalerweise nicht agglutinieren können) tierischer (z.B. Anti-Glykolipoid Seren) sowie pflanzlicher (*Soja hispida* u.a.) Herkunft<sup>14, 15</sup>.
5. Abschwächung bestimmter Antigene des M-, N- oder HD-Blutgruppensystems bei (menschlichen) Erythrocyten<sup>16</sup> oder auch des Thrombocytenantigensystems<sup>10</sup>.
6. Ähnliches serologisches Verhalten wie Tumorzellen, vor allem was die Topographie der Tumorzellmembran anbetrifft (beispielsweise bei den durch Tumoviren transformierten Zellen<sup>17, 18, 19</sup>).

<sup>11</sup> G. UHLENBRUCK und G. WINTZER, in *Blood and Tissue Antigens*, Academic Press, New York 1970, S. 289.

Abb. 7. Verschiedene Aspekte der Topographie von Rezeptoren auf der Zelloberfläche

### I. Die Areal-Topographie: Verteilung verschiedener Rezeptoren in verschiedenen Arealen der Zelloberfläche.

Nachweismethoden:

- a) Der «Blocking»-Test. Die Besetzung eines Antigens mit einem Antikörper blockiert die Besetzung eines engbenachbarten Antigens mit einem Antikörper<sup>20</sup>.
- b) Mit Hilfe ferritin-markierter Antikörper, wodurch in dem elektronenmikroskopischen Bild die Verteilung der Rezeptoren sichtbar wird<sup>21</sup>.

### II. Die Cryptantigen-Topographie: Verteilung verschiedener Rezeptoren in verschiedenen Tiefenschichten der Membran<sup>22</sup>.

#### 1. Cryptantigene 1. Ordnung.

- a) Vor Pronase-Behandlung: Nachweis durch Agglutination direkt nicht möglich, jedoch Absorption, und damit Blockierung des Antigens möglich.
- b) Nach Pronase-Behandlung: Nachweis direkt durch Agglutination.

#### 2. Cryptantigene 2. Ordnung.

- a) Vor Pronase-Behandlung: Nachweis nicht möglich.
- b) Nach Pronase-Behandlung: Nachweis serologisch jetzt möglich.

interessant dabei ist, daß die so behandelten Zellen eine gewisse, oft erstaunliche Ähnlichkeit mit Zellen aufweisen, die entweder eine erworbene oder erbliche Oberflächenanomalie haben oder aber maligne entartet sind. Die in der folgenden Zusammenstellung (Abb. 6) aufgeführten wesentlichen Punkte 1, 2, 4 und 5 gelten daher sowohl für protease-behandelte Zellen als auch für Tumorzellen und bestimmte Blutzellen (Erythrocyten, Thrombocyten) mit Oberflächenanomalien.

Die Proteasebehandlung von Zellen greift somit tief in die Oberflächenglykoproteinstruktur ein. Wichtig ist,

<sup>12</sup> G. V. F. SEAMAN und G. UHLENBRUCK, *Arch. Biochem.* 100 (1963) 493.

<sup>13</sup> S. NORDLING, R. SANGER, J. GAVIN, U. FURUHJELM, G. MYLLYLÄ und M. N. METAXAS, *Vox sang.* 17 (1969) 300.

<sup>14</sup> J. KOSCIELAK, S. HAKOMORI und R. W. JEANLOZ, *Immunochemistry* 5 (1968) 441.

<sup>15</sup> G. UHLENBRUCK und O. PROKOP, *Dtsch. Med. Wschr.* 92 (1967) 940.

<sup>16</sup> D. ROELCKE und G. UHLENBRUCK, *Z. Immunforsch.* 138 (1969) 273.

<sup>17</sup> M. M. BURGER, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 62 (1969) 994.

<sup>18</sup> M. INBAR und L. SACHS, *Nature* 223 (1969) 710.

<sup>19</sup> P. HÄYRY und V. DEFENDI, *Virology* 41 (1970) 22.

<sup>20</sup> E. A. BOYSE, L. J. OLD und E. STOCKERT, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 60 (1968) 886.

<sup>21</sup> T. AOKI, U. HÄMMERLING, E. DE HARVEN, E. A. BOYSE und L. J. OLD, *J. Exper. Med.* 130 (1969) 979.

<sup>22</sup> G. UHLENBRUCK, *Naturwiss. Rdsch.* 23 (1970) 361.

Abb. 8. Drei Blutzelltypen (Erythrocyten) im Hinblick auf ihre Ladung (Zetapotential)

| Blutkörperchen | Änderung der elektrophoretischen Beweglichkeit nach<br>Pronase-Behandlung | Neuraminidase-Behandlung |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Mensch         | – 50%                                                                     | – 80%                    |
| Rind           | – 0%                                                                      | – 70%                    |
| Katze          | + 30%                                                                     | – 60%                    |

Abb. 9. Der NS-Gehalt von Tumorzellen und sein Einfluß auf das Zetapotential

| NS-Gehalt der Zellmembran | Zetapotential | Mögliche Interpretationen                                                                       |
|---------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I. Normal oder erniedrigt | erhöht        | a) Mehr NS kommt an die Oberfläche<br>b) Verschwinden kationischer Gruppen<br>c) beides         |
| II. Normal oder erhöht    | erniedrigt    | a) NS verschwindet in Crypten der Oberfläche<br>b) Vermehrung kationischer Gruppen<br>c) beides |

daß man dabei unterscheiden muß, daß ein Teil der Glykoproteinketten – und das gilt sowohl für NS-haltige als auch für «neutrale» nicht-NS-haltige Glykoproteine der Zelloberfläche und ihrer glykoproteingebundenen Antigene (MN) – abgelöst wird, ein anderer jedoch auf der Zelloberfläche verbleibt; aber es scheint auch hier Ausnahmen zu geben<sup>10</sup>. Auf diese Weise wird auch die Topographie von Rezeptoren der Zelloberfläche entscheidend beeinflusst, wie aus der nächsten Abbildung (Abb. 7) ersichtlich ist. Man erkennt leicht, daß die hier aufgezeigten Cryptantigene 1. Ordnung durch die oben schon erwähnten «inkompletten» Antikörper erfaßt werden.

«Inkomplette» Antikörper (z. B. Rh-Antikörper) bei menschlichen Erythrocyten können agglutinierend wirken, wenn die Ladung durch Protease- oder Neuraminidasebehandlung der Zellen herabgesetzt ist<sup>23</sup>. Dies spielt aber weniger bei tierischen Blutkörperchen eine Rolle, hier ist oft entscheidend, daß wesentliche Mengen des meist stärker ausgebildeten Glykoproteinmantels abgetragen werden. Besonders auffällig ist dies beim Rind, wo durch Pronasebehandlung die Ladung nicht absinkt – trotz der Abspaltung NS-haltiger Mucopolysaccharide –, aber die Agglutination durch vorher nicht-agglutinierende («inkomplette») Antikörper ermöglicht wird. Bemerkenswert sind die Ladungsverhältnisse bei Katzenerythrocyten: Hier steigt die Ladung aufgrund der in der Tiefe gelegenen Gangliosidstrukturen nach Pronasebehandlung sogar an, weil die tiefergelegenen sauren Glykolipoidgruppen nunmehr an die Oberfläche kommen und elektrokinetisch aktiv werden, wie wir an einem Modellbild ausführlich erklärt haben<sup>11</sup>.

#### Tumorzellmembran und äußere Glykoproteinschicht

Diese drei Ladungstypen sind in der folgenden Abbildung (8) noch einmal zusammengefaßt. Neuraminidase senkt in der Regel bei Blutzellen immer das Zetapotential (z. B. auch bei Thrombocyten), aber es gibt wichtige

Ausnahmen, beispielsweise Leberzellen, bei denen zwar durch Neuraminidase NS abgetrennt wird, jedoch keine Änderung des Zetapotentials stattfindet. Wir stellen uns vor<sup>11</sup> (siehe dort auch ausführliche Literaturhinweise und Abbildungen), daß vorher elektrokinetisch inaktive NS erst dann elektrokinetisch zur Geltung kommt, wenn sie, die Leberzelle, zur Tumorzelle wird. Jetzt steigt die Ladung auf Kosten des Nach-oben-Kommens dieser vor der malignen Umwandlung tiefergelegenen NS-Gruppen an, wir haben mithin ein ähnliches Phänomen wie bei den Katzenerythrocyten nach Pronase-Behandlung<sup>11</sup>. Neuraminidase-Behandlung kann diese «Überschußladung» wieder reduzieren.

Um diese Phänomene, insbesondere bei Tumorzellen, zu deuten, muß man sich vor allem über den Begriff des Zetapotentials klarwerden und auch den Einfluß kationischer Gruppen mitberücksichtigen<sup>23</sup>. Aufgrund unserer eigenen Konzeption und der von WALLACH<sup>24</sup> sowie der Befunde anderer Autoren<sup>25</sup> möchten wir die Ladungsverhältnisse an Tumorzellmembranen, an denen die äußeren Glykoproteinstrukturen maßgeblich beteiligt sind, wie folgt (Abb. 9) interpretieren.

Neben diesen topographischen «Verwerfungen» auf der Tumorzelloberfläche, wodurch die Deletion, also das Verschwinden eines Antigens, nur vorgetäuscht werden kann, gibt es aber auch echte Deletionen und Antigen-Neuerwerbungen, die übrigens ebenfalls durch topochemische Ursachen vorgetäuscht werden können. Viele von ihnen, wie die PHA, A-like oder die MN-Rezeptoren, sind wiederum in der äußeren Glykoproteinfraction vorhanden. Eine Zusammenstellung der uns aus der Literatur bekannten Befunde, wobei vor allem das Auftreten fucosehaltiger Glykolipoide mit Blutgruppenaktivitäten

<sup>23</sup> W. POLLACK und R. P. RECKEL, *Int. Arch. Allergy* 38 (1970) 482.

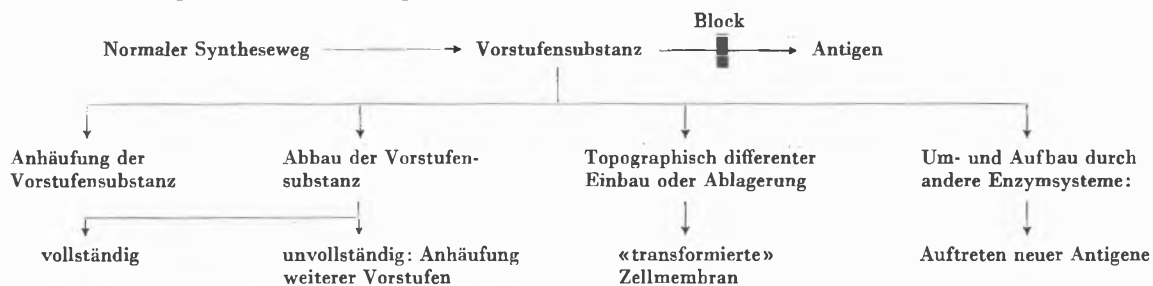
<sup>24</sup> D. F. H. WALLACH, in *Current Topics in Microbiology and Immunology*, Vol. 47, Verlag Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1969, S. 152.

<sup>25</sup> G. M. W. COOK und W. JACOBSON, *Biochem. J.* 107 (1969) 549.

Abb. 10. Serologische Veränderungen hinsichtlich der Blutgruppenrezeptoren von Tumorzellen

| Zellen                                      | Deletion                             | Neuerwerb                                            | Vorstufen, Cryptantigene |
|---------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------------|--------------------------|
| Erythrocyten (Leukämie)                     | A, B, H, D, E, M, C, I               | i                                                    | XIV, H                   |
| Lymphocyten (Leukämie)                      | A, B, H, PHA, Leukozyten-spezifische | M, N                                                 |                          |
| Carcinom (Magen-, Cervix-)<br>(Adeno- usw.) | A, B, H                              | Le <sup>a</sup> , Le <sup>b</sup><br>Le <sup>x</sup> | H, Forssman<br>A-like    |

Abb. 11. Beziehungen zwischen Tumorantigenen und Zellmembran



Le<sup>a</sup>-, Le<sup>b</sup>- oder Le<sup>x</sup>-Spezifität beachtenswert ist<sup>26</sup>, gibt die nächste Abbildung (10). Auch Thrombocyten sind von diesen Veränderungen betroffen, wie von tschechischen Autoren<sup>27</sup>, die großen Anteil an diesen Forschungen haben, festgestellt werden konnte. Wie man sich nun derartige Veränderungen erklären kann, dafür haben wir bereits an anderer Stelle Vorstellungen entwickelt<sup>28</sup>, die wir in veränderter und erweiterter Form in Abb. 11 präsentieren.

Es ist durchaus denkbar, daß derartige Störungen normaler Synthesewege indirekt mit zur veränderten Oberflächenstruktur der Tumorzelle beitragen.

#### «Inkomplette» Antikörper und «Dicke» der äußeren Glykoproteinschicht

Wie schon ausgeführt worden ist, besteht bei vielen Zellen eine Beziehung zwischen der Dicke der äußeren Glykoproteinschicht und der Bindung von Antikörpern ohne Agglutinationsphänomen. Nach Abtragen eines Teils dieser Glykoproteinschicht durch proteolytische Enzyme ist die Agglutination – meist aus sterischen, seltener aus Ladungsursachen – möglich. Derartige Crypten der Zelloberfläche werden mithin durch die strauchartig angeordneten Glykoproteine verursacht, während am Boden dieser «Täler» meist Lipoid- oder Glykolipoidstrukturen mosaikartig angeordnet sind. Dieser Sachverhalt hat außerdem zu einer Reihe von weiteren serologischen Phänomenen geführt, die nun kurz diskutiert werden sollen. Alle diese Phänomene werden durch Behandlung der Zellen mit Proteasen naturgemäß aufgehoben.

<sup>26</sup> S. HAKOMORI und H. D. ANDREWS, *Biochim. Biophys. Acta* 202 (1970) 225.

<sup>27</sup> A. MAJSKY und J. JAKOUBKOVA, *Blut* 15 (1967) 201.

<sup>28</sup> G. UHLENBRUCK und W. GIELEN, *Fortschr. Neurol.* 38 (1970) 202.

1. Als erstes ist hier das «Mischzell-Agglutinations-Phänomen» von NORDMAN *et al.*<sup>29</sup> mit dem schon erwähnten PHA-Agglutinin zu erwähnen. Das Phänomen beruht darauf, daß dieses Agglutinin «inkomplett» an Leukozyten gebunden wird, sie aber nicht agglutiniert. Zusatz von Erythrocyten bringt «gemischte» Agglutinate, weil die aus den Leukozyten noch herausragenden *combining sites* des Agglutinins mit dem mehr oberflächlich gelegenen Erythrocytenrezeptor reagieren. Ähnliche Experimente konnten wir mit anderen Zellen und verschiedenen «inkomplett» reagierenden Agglutininen machen, wobei sogar die beiden Rezeptoren, die sich beteiligen, nicht völlig identisch zu sein brauchen, wenn sie nur von dem Agglutinin erfaßt werden (kreuzreagierende Mischzellagglutination).

2. Das zweite ist die «mixed antigen agglutination»<sup>30</sup>: dem Vorgang liegt zugrunde, daß Zellen mit «inkomplett» gebundenen Antikörpern nach Zusatz einer löslichen, den betreffenden Rezeptor tragenden Verbindung zur Agglutination gebracht werden können. Auch hierbei spielen Kreuzreaktionen eine beträchtliche Rolle sowie eine ausgewogene Affinität des Agglutinins zu zellulärem und gelöstem Rezeptor, die übrigens beide auf verschiedenen Trägermolekülen sitzen können (Glykolipoid-Glykoprotein usw.).

Der Test wurde von uns und anderen Autoren<sup>31</sup> auch mit Lektinen durchgeführt (*Soja hispida* bzw. Concanavalin A) und findet in modifizierter Form auch bei Leukozyten zum Nachweis anaphylaktischer Antikörper (Typ IgE, sogenannte Reagine) Anwendung<sup>32</sup>.

<sup>29</sup> C. T. NORDMAN, A. DE LA CHAPPELLE und R. GRÄSBECK, *Acta Med. Scand., Suppl.* 412 (1964) 49.

<sup>30</sup> O. PROKOP und G. UHLENBRUCK, *Lehrbuch der menschlichen Blut- und Serumgruppen*, VEB Thieme, Leipzig 1966.

<sup>31</sup> M. A. LEON und N. M. YOUNG, *J. Immunol.* 104 (1970) 1556.

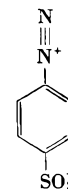
<sup>32</sup> R. AUGUSTIN, in *Handbook of Experimental Immunology* (Ed. D. M. WEIR), Blackwell Scientific, Oxford 1967, S. 1076.

3. Der «*red cell linked antigen*»-Test nach COOMBS<sup>33</sup>. Dieser Test beruht ebenfalls auf dem «Verschwinden» von Antigen-Antikörper-Komplexen in den Glykoproteinschichten der Zellmembran. Er basiert darauf, daß ein «inkomplett» gebundener Antikörper als Trägermolekül für ein Antigen dient. Dieses wird somit auf die Zellmembran gebracht und kann durch nachfolgende Addition des spezifischen Antikörpers, je nach Dicke der Glykoproteinschicht, direkt oder erst nach Zugabe von Anti-Globulin (Anti-Antikörper) bzw. Anti-Globulin-Globulin-Brücken (sogenannte Sandwich-Technik) durch Agglutination nachgewiesen werden. Der Vorteil des Anti-Globulin-Zusatzes ist der, daß man auf diese Weise gleichzeitig auch die Natur des betreffenden Antikörpers aufzeigen kann, je nachdem, ob man ein Anti-IgG, Anti-IgM oder Anti-IgA usw. zugibt. Auch Zusatz des Antigens könnte gelegentlich, wie bei dem vorhergehenden Test, zur Agglutination führen. Als Trägermolekül eignen sich auch Lektine (Phyttagglutinine) aus Pflanzen<sup>34</sup>.

In diese Gruppe gehört nicht nur die klassische Antiglobulin-Reaktion zum Nachweis «inkompletter» Antikörper, sondern auch verschiedene Variationen in Form der «*mixed antiglobulin*»-Reaktion, bei der zwei Zellen mit «inkomplett» gebundenen Antikörpern, unabhängig von der Natur des erfaßten Antigens, miteinander verbunden werden, sowie die «*mixed conglutination*», bei der das von den «inkompletten» Antikörpern gebundene Komplement durch ein Anti-Komplement (Conglutinin) erfaßt wird und – wiederum unabhängig von der Art des durch die Antikörper entdeckten Antigens – zur Brückenbildung, oft zwischen zwei verschiedenen Zellen, führt (Übersicht bei COOMBS und FRANKS<sup>35</sup>).

4. Bakterielle Lipopolysaccharide (LPS) können sich, sehr wahrscheinlich mit Hilfe ihrer Lipoidkomponente, auf Erythrocyten auflagern, etwa 10 000 bis 100 000 Moleküle pro Zelle. Zusatz von den korrespondierenden anti-bakteriellen Antikörpern führt dann zur Agglutination<sup>36</sup>. Benutzt man jedoch Alligator-Erythrocyten zu diesem Test, so bleibt die Agglutination aus<sup>36</sup>, weil sich die betreffenden Antikörper «inkomplett» verhalten. Behandlung mit Proteasen hebt das Phänomen auf<sup>36</sup>; hierbei werden, wie wir feststellen konnten, größere Mengen NS-haltiger Mucopeptide entfernt. Wahrscheinlich können sich auch bestimmte Glykolipoide in dieser Weise «inkomplett» aufladen. Die LPS eignen sich auch als Carrier für den unter 3. beschriebenen Testansatz<sup>34</sup>.

5. HOYER<sup>37</sup> fand, daß, wenn man Sulfanilsäure an Erythrocyten kuppelt, sich die elektrophoretische Beweglichkeit dieser Zellen nicht ändert und dies, obgleich



bis zu 2 Millionen dieser sauren Gruppen pro Zelle aufgeladen worden waren. Dies demonstriert, daß solche Gruppen in tieferen Crypten oder Tälern der Membran gebunden werden. Die künstlichen Rezeptoren konnten durch Antikörper direkt nachgewiesen werden, befinden sich aber offenbar nicht in Nähe der dort auch gelegenen Glykolipoidstrukturen, da der Titer von Anti-B (Blutgruppenantigen B ist ein Glykolipoid) beispielsweise nicht beeinflusst wurde<sup>37</sup>.

Wir möchten dennoch annehmen, daß nach Protease-Behandlung derart beladener Zellen die elektrophoretische Beweglichkeit stark ansteigt (ähnlich derjenigen der schon erwähnten Katzenerythrocyten) und daß auch der Aggregationstiter dieser Zellen mit basischen Polymeren (Polylysin, Polybren, Protamin u.a.) weit über den Titer normaler Zellen hinausgeht<sup>38</sup>. Diese basischen Polymere erfassen oft auch tiefergelegene saure Gruppen mit (und nicht nur NS), so daß ihr Titer keineswegs immer parallel mit dem Zetapotential und seiner Änderung, insbesondere nach Behandlung der Zellen mit verschiedenen proteolytischen Enzymen, einhergeht<sup>38</sup>. Die Anlagerung basischer Polymere, in der Regel nach Neuraminidase-Behandlung reduziert<sup>38</sup>, spielt eine besondere Rolle bei Tumorzellen und bei dem nun im folgenden zu besprechenden Phänomen<sup>39, 40</sup>.

6. Basische Polymere können nämlich auch, vor allem bei niedrigerem Molekulargewicht, «inkomplett» an Zellen angelagert werden, d.h. sie führen nicht zur Aggregation, oft auch nicht zur Reduktion des Zetapotentials, und lassen sich nur durch Antikörper gegen sie oder durch saure Polymere indirekt unter dem Bilde der Agglutination bzw. Aggregation (durch Heparin beispielsweise) nachweisen<sup>41</sup>.

Alle Phänomene 1 bis 6 werden durch teilweise (proteolytische) Abtrennung der äußeren Zellglykoproteine aufgehoben, man kann sie aber künstlich wieder induzieren, wenn man an Stelle des Glykoproteinmantels oder zusätzlich einen entsprechenden «coat» aus Bakterienpolysacchariden (Vi-Antigen) aufbaut<sup>42</sup>. Eine dicke äußere Glykoproteinschicht kann auf diese Weise sogar noch durch eine noch dickere Polysaccharidschicht übertroffen werden, so daß fast alle Antikörper «inkomplett» reagieren und für derartige Tests zu gebrauchen sind<sup>42</sup>.

<sup>33</sup> R. R. A. COOMBS, in *Immunological Methods*, Blackwell Scientific, Oxford 1964, S. 397.

<sup>34</sup> C. J. SANDERSON, *Immunology* 18 (1970) 353.

<sup>35</sup> R. R. A. COOMBS und D. FRANKS, *Progr. Allergy* 13 (1969) 174.

<sup>36</sup> E. NETER, E. COHEN, O. WESTPHAL und O. LÜDERITZ, *J. Immunol.* 82 (1958) 85.

<sup>37</sup> L. W. HOYER und N. C. TRABOLD, *J. Clin. Investig.* 49 (1970) 87.

<sup>38</sup> G. UHLENBRUCK, G. WINTZER und R. WERSDÖRFER, *Z. Klin. Chem.* 5 (1967) 281.

<sup>39</sup> J. N. MEHRISHI, *Europ. J. Cancer* 5 (1969) 427.

<sup>40</sup> M. M. YARNELL und E. J. AMBROSE, *Europ. J. Cancer* 5 (1969) 255.

<sup>41</sup> R. VOIGTMANN und G. UHLENBRUCK, noch unveröffentlicht.

<sup>42</sup> R. CEPPELLINI und M. LANDY, *J. Exper. Med.* 117 (1963) 321.

### Die Bedeutung glykoproteingebundener Neuraminsäure

Auf den Einfluß der NS bezüglich des Zetapotentials haben wir – auch im Hinblick auf den Nachweis «inkompletter» Antikörper – schon hingewiesen. In diesem Zusammenhang erscheint es vielleicht angebracht, kurz eine mögliche Einteilung der NS der Zelloberfläche zusammenzustellen.

Abb. 12. Einteilungsmöglichkeiten der Zelloberflächen-NS

Serologisch aktiv (faßbar)  
Elektrokinetisch wirksam  
Enzymatisch abtrennbar (Neuraminidase)  
N-Acetyl-NS (Mensch, Vögel)  
Glykoproteingebunden  
Protease-stabil

A-Agglutinins) Agglutinins aus dem Sexualapparat (Eiweißdrüse) der Gartenschnecke<sup>45</sup>.

Nach Abspaltung der NS kommen in der Regel nur zwei subterminale Strukturen direkt in endständige Position (siehe auch Abb. 13): einmal solche mit nicht-reduzierend gebundener D-Galaktose, zum anderen N-Acetyl-D-Galaktosamin-haltige, hier ist vor allem der

Serologisch inaktiv  
Unwirksam  
Nicht abspaltbar (sterische Gründe)  
N-Glykoly-NS (pK etwas saurer als N-Acetyl-NS)  
Glykolipidgebunden  
Protease-labil

Eine ähnliche Einteilung gilt natürlich für die NS-haltigen Rezeptoren bzw. Antigene, d.h. solche, welche durch Neuraminidase-Einwirkung in ihrer Rezeptor- oder Antigen-Eigenschaft inaktiviert werden. Diese NS-haltigen Rezeptoren könnte man allgemein auch als Klenk-Rezeptoren bezeichnen, da von KLENK und seiner Schule wesentliche Beiträge nicht nur zur Entdeckung, sondern auch zur Biologie der NS geleistet worden sind. Demgegenüber würden die Friedenreich-Rezeptoren bzw. Antigene stehen<sup>22</sup>, also alle diejenigen Strukturen, welche nach Neuraminidase-Behandlung vermehrt oder *de novo* als subterminale Bauelemente eines NS-haltigen Rezeptors auftreten. Zur ersten Gruppe gehören die MN-Blutgruppenantigene des Menschen<sup>42</sup>, die HD<sub>1</sub>/HD<sub>2</sub>-Kälteagglutininrezeptoren<sup>16</sup>, der *Limulus-polyphemus*-Rezeptor<sup>43\*</sup>, Myxovirus- und Mononucleosis-infectiosa-Rezeptoren<sup>44</sup> sowie der Rezeptor des (Nicht-

durch das Agglutinin der Weinbergschnecke faßbare zu nennen<sup>45</sup>. Dieses heterophile Agglutinin reagiert sowohl mit dem endständig  $\alpha$ -glykosidisch gebundenem Hexosamin, daher die ursprüngliche Bezeichnung «Anti-A», als auch mit dem  $\beta$ -Anomeren<sup>45,46</sup>. Und gerade dieses letztere ist es, welches als Bestandteil der äußeren Glykoproteinschicht für die Reaktion vieler neuraminidase-behandelter Blut- und Organzellen mit dem «Anti-A<sub>HP</sub>» (wie es auch nach *Helix pomatia* genannt wird) verantwortlich ist<sup>45,46</sup>.

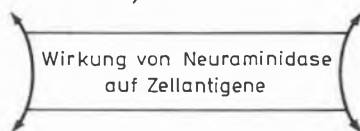
Diese « $\beta$ -» oder «Anti- $\beta$ -GalNAc»-Spezifität war umstritten, weil man nur A-Erythrocyten als Testzellen für die Feststellung der Inhibitorwirkung benutzte<sup>47</sup>. Wir konnten aber eindeutig zeigen, daß die Affinität des Agglutinins zu dem  $\alpha$ -Anomeren viel stärker ist, ja so ausgeprägt, daß bei Verwendung von A-Zellen immer diese das Agglutinin an sich reißen<sup>46</sup>. Beinahe noch stär-

Abb. 13. Verschiedene Folgen von Neuraminidase-Einwirkung

Zerstörung von Rezeptoren  
M, N, HD<sub>1</sub>, HD<sub>2</sub>,  
*Limulus-polyphemus*-  
Myxovirus, Mononucleosis  
*Cepaea hortensis* (Gartenschnecke)

Pseudoinaktivierung von Rezeptoren  
Sterische oder Ladungswechselwirkung führt zu optimaler Konformation von Antigenen

*Triticum-vulgaris*-Rezeptor (BURGER)



Rezeptoren, verstärkt oder *de novo*  
(Friedenreich-Antigene)

a) mit terminaler D-Galaktose:

*Vicia graminea*

*Arachis hypogaea*

*Ricinus-communis*-Rezeptor

b) mit terminalem N-acetyl-D-Galaktosamin:

*Helix-pomatia*-Rezeptor

«Pseudo-Friedenreich-Antigene:

Agglutination *de novo* oder  
verstärkt (CURRIE und Mitarbeiter),  
weil

a) Reduktion der negativen Ladung (Abstoßung von Agglutinin reduziert)

b) Entfernung von sterisch hemmenden Gruppen

\* Gemeint ist das Agglutinin aus der Hämolymphe des Pfeilschwanzkrebses bzw. dessen Rezeptor.

<sup>42</sup> G. F. SPRINGER und N. J. ANSELL, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 44 (1958) 182.

<sup>43</sup> E. COHEN, *Transact. N. Y. Acad. Sci.* 30 (1968) 427.

<sup>44</sup> G. F. SPRINGER, *Bact. Rev.* 27 (1963) 191.

<sup>45</sup> G. UHLENBRUCK, G. I. PARDOE und O. PROKOP, in *Fortschritte der Hämatologie*, Band I, Barth, Leipzig 1970, S. 71.

<sup>46</sup> G. UHLENBRUCK und W. GIELEN, *Z. physiol. Chem.* 384 (1967) 1693.

<sup>47</sup> S. HAMMARSTRÖM und E. A. KABAT, *Biochemistry* 8 (1969) 2696.

ker ist lösliche A-Blutgruppen-Substanz (aus Pepton oder Ovarcysten). Folglich kann man die Hemmwirkung des  $\beta$ -Anomeren (Hexosamins) nicht mit Hilfe von A-Zellen, wohl hingegen aber mit neuraminidase-(RDE)-behandelten Erythrocyten, z.B. der Gruppe O, nachweisen. In diesem System hemmt natürlich auch die A-Substanz sehr gut. Außerdem kann der Test sogar dazu benutzt werden, um bei einer unbekannten Substanz zu eruieren, ob das  $\alpha$ - oder das  $\beta$ -Anomere dieses Aminozuckers terminal vorliegt: hemmt sie mit beiden Zellarten gut, liegt das  $\alpha$ -Anomere vor, verläuft der Hemmtest dagegen mit A-Zellen sehr schlecht, so haben wir es wahrscheinlich mit dem  $\beta$ -Anomeren zu tun. Hinzu kommt, daß man das Anti-A aus der Gartenschnecke (nicht mit dem in Abb.13 angeführten Rezeptor identisch) oder aus der Pflanze *Dolichos biflorus* als zusätzliches Diagnostikum heranziehen kann. Das Ganze ist in Abb.14 noch einmal veranschaulicht.

Abb.14. Kompetitive Hämagglutinationshemmteste mit dem Anti-A aus *Helix promatia*

Erklärung siehe Text

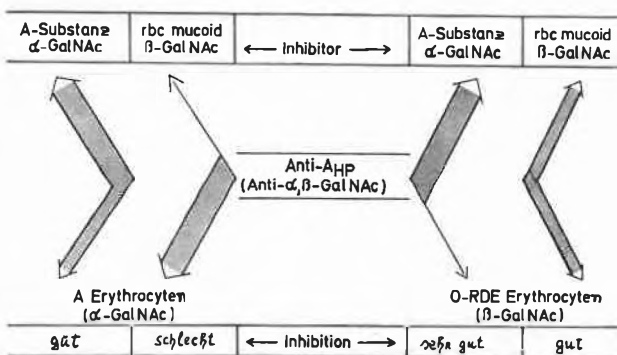
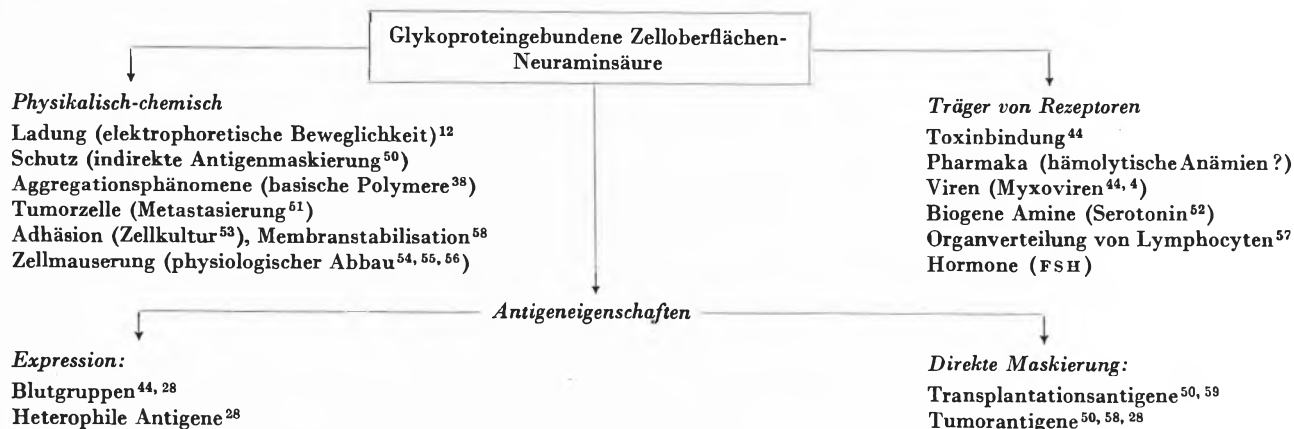


Abb.15. Biologische Bedeutung der Zelloberflächen-Neuraminsäure



<sup>48</sup> G. Uhlenbruck, G. I. PARDOE und G. W. G. BIRD, *Z. Immun. Forsch.* 138 (1969) 423.

<sup>49</sup> M. M. BURGER, in *Biological Properties of the Mammalian Surface Membrane*, The Wistar Institute Monograph Nr. 8, Ed. L. A. MANSON, The Wistar Institute, Philadelphia (Pa.) 1968, S. 78.

<sup>50</sup> G. A. CURRIE und K. D. BAGSHAW, *Brit. J. Cancer* 22 (1968) 588, 843, 23 (1969) 141.

<sup>51</sup> G. GASIC und T. GASIC, *Proc. Nat. Acad. Sci.* 46 (1962) 1172, und P. STRÄULI, persönliche Mitteilung.

Friedenreich-Rezeptoren mit terminaler D-Galaktose, die praktisch immer als  $\beta$ -anomere Form vorliegt, scheint es mehrere zu geben (Abb.13). Dies liegt einmal an der vielleicht stärkeren Variationsmöglichkeit der Galaktose, was die weitere Bindung an den nächsten Zucker anbelangt, kann aber auch darin begründet liegen, daß wir diese Rezeptoren in der Hauptsache mit Antiseren (Anti-N-Acetyl-Lactosamin, Anti-Pneumokokken-Typ-XIX-Antiseren u. a.) oder Lektinen nachweisen können, die einen breiteren Bereich dieser galaktosehaltigen Rezeptorareale erfassen. Bemerkenswert ist, daß fast alle neuraminidase-behandelten Erythrocyten, gleich welcher Herkunft, mit dem Agglutinin aus der Erdnuß (*Arachis hypogaea*) reagieren<sup>48</sup>. Auch die Agglutinine aus *Ricinus communis*, *Vicia graminea* oder *Bauhinia purpurea* reagieren vermehrt oder *de novo* mit vielen derart enzymierten roten Blutkörperchen, Reaktionen, welche alle durch D-Galaktose oder manche Derivate  $\beta$ -anomer gebundener Galaktose zu inhibieren sind<sup>48</sup>.

Fehlinterpretationen der Neuraminidase-Wirkung können durch eine Pseudoinaktivierung von Rezeptoren zustande kommen, weil die NS nur indirekt, z. B. durch Beeinflussung der Konformation einer benachbarten antigenen Struktur, am Aufbau eines Rezeptors beteiligt ist, wie das für Agglutinogen des tumorcharakteristischen Lektins aus Weizensamen (*Triticum vulgare*) gezeigt werden konnte<sup>49</sup>. Entsprechend müssen wir auch mit dem Auftreten von Pseudo-Friedenreich-Antigenen rechnen, wie in Abb.13 erläutert<sup>50</sup>.

Dies leitet über zu einigen möglichen biologischen Funktionen NS-haltiger Rezeptoren bzw. der auf den Zelloberflächen glykoproteingebundenen NS, die wir im folgenden Schaubild versucht haben zueinander in Beziehung zu setzen (Abb.15).

<sup>52</sup> W. WESEMANN und F. ZILLIKEN, *Liebigs Ann. Chem.* 695 (1966) 209.

<sup>53</sup> R. B. KEMP, *J. Cell Science* 6 (1970) 751.

<sup>54</sup> Y. MARIKOVSKY und D. DANON, *J. Cell Biol.* 43 (1969) 1.

<sup>55</sup> E. SKUTELSKY und D. DANON, *J. Cell Biol.* 43 (1969) 8.

<sup>56</sup> V. BOCCI, *Experientia* 214 (1968) 626.

<sup>57</sup> J. J. WOODRUFF und B. M. GESNER, *J. Exper. Med.* 129 (1969) 551.

<sup>58</sup> P. D. WARD und E. J. AMBROSE, *J. Cell Sci.* 4 (1969) 289.

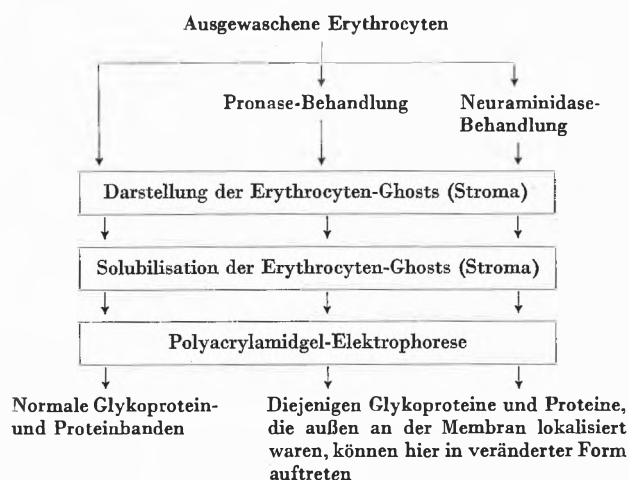
<sup>59</sup> B. H. SANFORD, *Transplantation* 5 (1967) 1273.

Ganz allgemein kann man demnach die Hauptfunktionen der NS in zwei Gruppen einteilen: in die Beteiligung am Aufbau biologischer Rezeptoren und in eine Bedeutung als Schutz- und Maskierungssubstanz, letztere vornehmlich auch aufgrund der negativen Ladung.

### Strukturuntersuchungen an Erythrocytenglykoproteinen

Die NS spielt natürlich auch bei den strukturellen Untersuchungen an Erythrocytenmucoiden eine außerordentliche Rolle. Dies ist schon in Abb.2 gezeigt, wo angedeutet ist, daß man methodisch sehr gut beraten ist, wenn die NS-haltigen Mucoide nach Abspaltung der NS einer proteolytischen Verdauung unterworfen werden, wonach sie nochmals fraktioniert werden können. Auch der Polymorphismus der Erythrocytenglykoproteine, so wie er sich beim isoelektrischen Fokussieren zeigt<sup>60</sup>, ist nach unseren Untersuchungen mit WINTZER im wesentlichen durch die NS bedingt. Jedoch scheint es uns wichtig zu sein, bei diesen und anderen Fraktionierungsversuchen auch genau zu determinieren, wo die entsprechende Substanz sitzt, außen an der Membran oder mehr nach innen, in der Mitte bzw. unzugänglich innerhalb der Membranschichtung. Zu diesem Zweck hat sich uns folgendes Arbeitsschema bewährt<sup>61</sup>, wobei vor allem die Stroma-Solubilisationsmethoden von MADDY<sup>62, 8</sup> angewandt wurden (Abb.16).

Abb.16. Aufarbeitungsschema für Erythrocytenstroma im Hinblick auf «äußere» Glykoprotein- und Proteinbestandteile



Der (immun-)chemische Abbau der Erythrocytenmucoiden, wozu nicht nur der Abbau durch verschiedene Proteasen (sowie ein Vergleich mit den durch die gleichen Proteasen von der Zelloberfläche abgetrennten Fraktionen!) und Glykosidasen gehören, sondern auch

<sup>60</sup> G. WINTZER und G. UHLENBRUCK, *Z. Physiol. Chem.* 351 (1970) 834.

<sup>61</sup> G. UHLENBRUCK, I. SPRENGER und M. HEGGEN, noch unveröffentlicht.

<sup>62</sup> A.H. MADDY und P.G. KELLY, *FEBS Letters* 8 (1970) 341.

Abb.17. Einige Strukturen in Erythrocytenmucoiden

| Chemische Formel                                                                                                                        | Vorkommen im Erythrocytenmucoid von |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| $\text{NS} \xrightarrow[2-3]{\alpha} \text{Gal} \xrightarrow[1-4]{\beta} \text{GalmNAc} \xrightarrow[\beta]{} \text{---}$               | Mensch, Pferd, Vögel (I)            |
| $\text{NS} \xrightarrow[2-3]{\alpha} \text{Gal} \xrightarrow[1-4]{\beta} \text{GNAc} \xrightarrow{\text{---}}$                          | Rind (II)                           |
| $\text{Gal} \xrightarrow[1-6]{\beta} \text{Gal}$                                                                                        | Rind (III)                          |
| $\text{NS} \xrightarrow[2-3]{\alpha} \text{Gal} \xrightarrow[1-3]{\beta} \text{GalNAc} \xrightarrow[\alpha]{\text{Thr}} \text{Ser}$     | Mensch (IV)                         |
| $\text{NS} \rightarrow \text{Gal} \rightarrow \text{GNAc} \rightarrow \text{(Man)}_2 \rightarrow \text{GNAc} \rightarrow \text{Mensch}$ | (V)                                 |
| $\text{Gal} \rightarrow \text{GNAc} \rightarrow \text{---}$                                                                             | Asp                                 |

die schon erwähnte Alkali-Behandlung<sup>63</sup>, die milde Säurehydrolyse<sup>64</sup> (Polystyrolsulfonsäure) und die Perjodat-Behandlung<sup>65</sup> haben zu einigen partiellen Strukturaufklärungen von Oligosaccharidketten dieser Glykoproteine geführt, die in Abb.17 angegeben sind. Das Strukturbild (I) ergab sich aus Perjodatversuchen<sup>65</sup> und den schon beschriebenen Experimenten mit dem Agglutinin aus *Helix pomatia*<sup>28, 45</sup>. Die Strukturen (II) und (III) konnten wir in Rindererythrocyten auffinden<sup>66, 67</sup>, sie sind, besonders im NS-freien Zustand, für die Reaktion von Rinderblutkörperchen mit Anti-Pneumokokken-Typ-XIV-Serum (II) sowie mit dem Lektin aus *Ricinus communis* (II und III) verantwortlich. Das Tetrasaccharid (IV) wurde durch Alkalihydrolyse aus menschlichen, M-aktiven (Blutgruppe M) Mucoproteiden<sup>68</sup> sowie MN- und NN-aktiven Glykoproteinen<sup>69</sup> isoliert und chemisch charakterisiert. Wir fanden<sup>70</sup>, daß das NS-freie Disaccharid, welches auch in Gehirngangliosiden vorkommt<sup>71</sup>, mit dem Lektin aus *Bauhinia purpurea* reagiert, also offenbar eine Grundstruktur im MN-System erfaßt wird, wie das auch schon serologisch postuliert wurde<sup>72</sup>. Stabil gegenüber Alkali ist dagegen der sogenannte PHA-Rezeptor (V), dessen Struktur kürzlich aufgeklärt werden konnte<sup>73</sup> und der durch das Phaseo-

<sup>63</sup> E. LISOWSKA, *Europ. J. Biochem.* 10 (1969) 574.

<sup>64</sup> E. LISOWSKA, E. ROMANOWSKA und T. BARANOWSKI, *Arch. Imm. Ther. Exper.* 17 (1969) 300.

<sup>65</sup> E. ROMANOWSKA und T. BARANOWSKI, *Arch. Immun. Ther. Exper.* 11 (1963) 625.

<sup>66</sup> G. UHLENBRUCK, *Z. Immunforsch.* 127 (1964) 9.

<sup>67</sup> H. WIEGANDT und Mitarbeiter, persönliche Mitteilung sowie eigene unveröffentlichte Versuche.

<sup>68</sup> D.B. THOMAS und R.J. WINZLER, *J. Biol. Chem.* 244 (1969) 5943, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 35 (1969) 811.

<sup>69</sup> A.M. ADAMANY und R.H. KATHAN, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 37 (1969) 171.

<sup>70</sup> W. DAHR und G. UHLENBRUCK, noch unveröffentlicht.

<sup>71</sup> E. KLENK, U. W. HENDRIKS und W. GIELEN, *Z. physiol. Chem.* 330 (1962) 140.

<sup>72</sup> E. ROMANOWSKA, *Vox sang.* 9 (1964) 578.

<sup>73</sup> R. KORNFELD und S. KORNFELD, *J. Biol. Chem.* 245 (1970) 2536.



*lus-vulgaris*-Lektin serologisch erkannt wird. Die Bindung dieser Oligohexosidkette erfolgt über N-Acetyl-Glucosamin-Asparagin, ist also alkalistabil. Ebenso verhält sich gegenüber Alkali dasjenige Oligosaccharid, welches für die Myxovirusinhibitoreigenschaft menschlicher Erythrocytenmucoide verantwortlich ist<sup>63</sup>.

Unklar ist noch die genaue Strukturformel der M- und N-Blutgruppenantigene, denn merkwürdigerweise haben beide den gleichen NS-Gehalt<sup>74</sup>, obwohl SPRINGER<sup>75</sup> als auch wir<sup>76</sup> fanden, daß am Aufbau der N-Blutgruppensubstanz D-Galaktose eine maßgebliche Rolle spielt, denn der *Vicia-graminea*-Lektin-Rezeptor dieses Antigens wird sowohl durch Galaktose-Oxydase als auch durch  $\beta$ -Galaktosidase zerstört<sup>77, 75</sup>, während Ganglioside mit endständiger D-Galaktose  $\xrightarrow{\beta}$  GalNAc-Struktur hemmwirksam sind<sup>75</sup>. Wir konstatierten außerdem, daß der NS-Gehalt von NN- und MM- Erythrocyten gleich ist und daß beide nach Neuraminidase-Behandlung auch in gleicher Weise mit dem Agglutinin aus *Helix pomatia* reagierten<sup>76</sup>, also subterminales N-Acetyl-D-Galaktosamin keine Rolle bei diesen Antigenen zu spielen scheint.

Es ist mithin noch nicht geklärt, in welcher Beziehung die in MM- und NN-Zellmucoiden vorkommende Verbindung (IV) zur Struktur der M- bzw. N-Antigene steht; es könnte sein, daß jeweils eine NS bei M (beispielsweise die am Galaktosamin) oder N (an Galaktose) fehlt, was vielleicht im Gegensatz zu der von uns postulierten Grundsubstanz N stehen würde<sup>76</sup>, aber ein M-Antigen mit 2 NS-Molekülen (IV) widerspräche den analytischen Befunden. Wahrscheinlich ist es so, daß doch der Konformation dieser antigenen NS-Strukturen eine größere Bedeutung zukommt, wie am Einfluß benachbarter Aminogruppen eindeutig gezeigt werden konnte<sup>78</sup>. Dieser Gesichtspunkt verdient besondere Beachtung im Hinblick auf die Entstehung von Neoantigenen M und N bei maligner Transformation<sup>79</sup>, und man sollte ihn auch heranziehen, um Oberflächenladungsanomalien bei Tumorzellen zu interpretieren<sup>80, 81</sup>.

#### Probleme zukünftiger Membranglykoproteinforschung

Die aufgeführten biochemischen Resultate auf diesem Forschungsgebiet sind noch recht unvollkommen, hierhin muß sich der Schwerpunkt zukünftiger Forschung verlagern. So wissen wir noch recht wenig über die Biosynthese dieser Zellmembranglykoproteine, obwohl erste erfolgreiche Ansätze in dieser Richtung von EYLAR

und Mitarbeitern unternommen worden sind (Über-sichten bei EYLAR<sup>82</sup>, COOK<sup>83</sup> und SPIRO<sup>84</sup>). Auch die Beziehungen dieser Glykoproteine zu den Transplantationsantigenen (HL-A) sind Gegenstand intensiver Untersuchungen, vor allem ist bemerkenswert, daß ein Teil dieser Histokompatibilitätsantigene durch Proteasen von der Zelloberfläche entfernt werden kann, dennoch wissen wir über die Chemie dieser geradezu typischen Oberflächenantigene noch so gut wie nichts<sup>85</sup>.

Für den Virologen sind diese Glykoproteine ebenfalls nicht uninteressant. So ist bewiesen, daß das Virus beim Austritt aus der Zellmembran zelleigenes Material sich einverleibt, was man auch serologisch nachweisen kann<sup>86</sup>. Diese Befunde haben für die Immunität (z.B. Inkorporation von Blutgruppenantigenen<sup>86</sup>) und Resistenz gegenüber Viren (Isoantikörper) eine epidemiologische Bedeutung.

Bei alledem, nicht nur bei bestimmten Viruserkrankungen, spielt die NS eine nicht unerhebliche Rolle. Die Bedeutung dieser Säure für die verschiedenen biologischen Rezeptoren<sup>87</sup> und für die Ladung der Tumorzelle<sup>80, 81</sup> abzuklären, ist eine weitere Aufgabe, bei der es vor allem «spezifisch» von «unspezifisch» zu unterscheiden gilt<sup>24</sup>.

NS-haltige Mucopeptide konnten zwar von Tumorzellen isoliert werden, aber ihre Beziehung zu «normalen» Zellmucoiden ist noch unklar<sup>88, 89</sup>. An dieser Stelle wären Störungen des von EYLAR<sup>82</sup> diskutierten Multienzymsystems von Glykosyl-Transferasen zu untersuchen und auch, inwieweit ihre Spezifität im Verlaufe der neoplastischen Umwandlung verlorengeht, etwa im Sinne eines Übergreifens auf die Synthese von Glykolipiden und umgekehrt.

In diesem Zusammenhang werden weitere Untersuchungen über das MNSs Uu-Blutgruppensystem und die NS-haltigen Kälteagglutininrezeptoren vonnöten sein. Gerade im ersten System muß man sich darüber klar sein, daß trotz genetischer Assoziation auf der Erythrocytenoberfläche eine räumliche Dissoziation der einzelnen Rezeptoren vorhanden ist, daß also beispielsweise die Antigene Ss oder Uu, rein topographisch gesehen, nicht in der Nähe der MN-Rezeptoren gelegen sind und einzelne Rezeptoren (MN) unabhängig von den anderen (Ss, Uu) inaktiviert werden können. So ergeben sich reizvolle Beziehungen zwischen Chromosomen-«Mapping» und dem topographisch angeordneten Anti-

<sup>74</sup> R. H. KATHAN und A. ADAMANY, *J. Biol. Chem.* 242 (1967) 1716.

<sup>75</sup> G. F. SPRINGER, *Naturwiss.* 57 (1970) 162.

<sup>76</sup> G. UHLENBRUCK, *Vox sang.* 16 (1969) 200.

<sup>77</sup> M. KRÜPE und G. UHLENBRUCK, *Z. Immun. Forsch.* 126 (1964) 408.

<sup>78</sup> E. LISOWSKA und A. MORAWIECKI, *Europ. J. Biochem.* 3 (1967) 237.

<sup>79</sup> J. T. KASSULKE, H. M. HALLGREN und E. J. YUNIS, *Amer. J. Pathol.* 56 (1969) 333.

<sup>80</sup> G. RUHENSTROTH-BAUER, G. F. FUHRMANN, E. GRANZER, W. KÜBLER und F. RUEFF, *Naturwiss.* 49 (1962) 363.

<sup>81</sup> J. NAAMAN, S. EISENBERG und F. DOLJANSKI, *Lab. Invest.* 14 (1965) 1396.

<sup>82</sup> E. H. EYLAR, *J. Theoret. Biol.* 10 (1965) 89 sowie *Z. Klin. Chem.*, im Druck (2nd European Symposium on Connective Tissue Research, Hannover 1970, Abstract).

<sup>83</sup> G. M. W. COOK, *Biol. Rev.* 43 (1968) 363.

<sup>84</sup> R. G. SPIRO, *New Engl. J. Med.* 281 (1969) 991, 1043.

<sup>85</sup> B. D. KAHAN und R. A. REISFELD, *Transplant. Proc.* 1 (1969) 483, *Science* 164 (1969) 514.

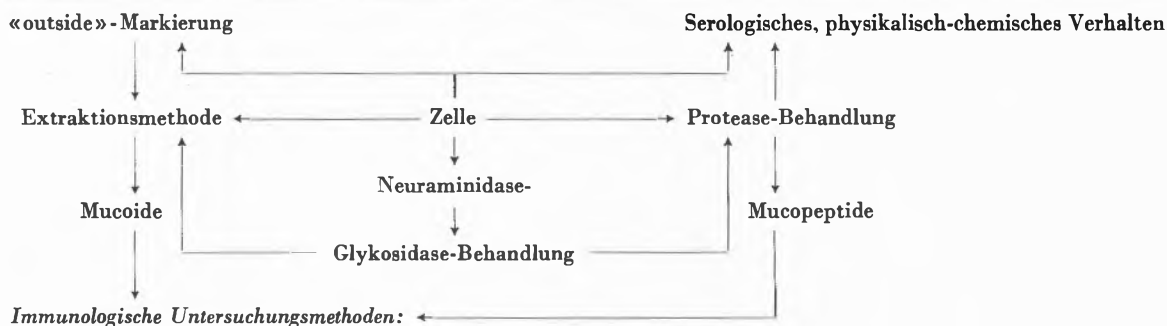
<sup>86</sup> G. F. SPRINGER, *Transfusion* 3 (1963) 233.

<sup>87</sup> W. GIELEN, *Naturwiss.* 55 (1968) 104.

<sup>88</sup> O. K. LANGLEY und E. J. AMBROSE, *Nature* 204 (1964) 53, *Biochem. J.* 102 (1967) 367.

<sup>89</sup> E. F. WALBORG, R. S. LANTZ und V. P. WRAY, *Cancer Res.* 29 (1969) 2034.

Abb. 18. Allgemeines Schema zur immunchemischen Untersuchung von Zelloberflächen-Glykoproteinen



## I. Immunisierung

1. Humorale Antikörper
  - a) Immunodiffusionsteste
  - b) Hämagglutinationshemmteste
  - c) Präzipitations (hemm) teste

Spezifität: kohlenhydratspezifisch,  
«carrier» (Protein)-spezifisch  
oder beides  
Kreuzreaktionen mit Mucoiden  
anderer Herkunft und Spezies

2. Spezifische zelluläre Immunreaktion (Allergie vom verzögerten Typ)  
Hautteste

Spezifität: «carrier» (Protein)-spezifisch  
kohlenhydratspezifisch  
oder beides  
Kreuzreaktionen mit anderen  
Mucoiden möglich

## II. Serologische Endgruppenbestimmungen (Spezifität: kohlenhydratspezifisch)

1. Agglutinine aus Pflanzen (Lektine)
2. Agglutinine aus der Eiweißdrüse des Sexualapparates von Schnecken (Protectine)
3. Agglutinine aus der Hämolymphe von Avertebraten

## III. Abbau durch Glykosidasen:

1. Serologische Eigenschaften verschwinden
2. Neue serologische Eigenschaften treten dabei auf

## IV. Protease-Behandlung:

1. Abschwächung oder Verschwinden serologischer Aktivität
  - a) Zelluläre Immunreaktion
  - b) Virusrezeptoreigenschaften
2. Aufspalten in serologisch verschieden aktive Bruchstücke

genmosaik der Zelloberfläche: als Verbindungstück fungieren die Multienzymsysteme, sozusagen ein Architektenteam, welches den genetischen Plan, die Information in eine Konstruktion umsetzt. Auch bei den Kälteagglutininrezeptoren wissen wir, daß einige auf dem protease-resistenten, andere auf dem protease-labilen Teil des Glykoproteins lokalisiert sind<sup>16</sup>. Dies alles führt schließlich zu weiteren Variationen eines Zellmembranmodells, etwa im Sinne von ZÄHLER<sup>90</sup>, um alle Befunde, die ungewöhnlichen genetischen Variationsmöglichkeiten der Zelloberflächenmucoide (im Bezug auf den Kohlenhydrat- und den Proteinanteil) biochemisch und serologisch zu koordinieren und in Korrelation zu stereoscan-elektronenoptischen Rasterbildern von der Zelloberfläche zu setzen, unter Berücksichtigung funktioneller Gesichtspunkte<sup>91</sup>.

Uns hat sich das in Abb. 18 aufgestellte Schema bei der Untersuchung von Erythrocytenglykoproteinen recht

gut bewährt, vor allem die sukzessive Einwirkung verschiedener Enzyme und die Feststellung serologischer Spezifitäten mit Hilfe heterophiler antikörper-ähnlicher Verbindungen aus Pflanzen und Avertebraten, womit sich auch der Abbau durch Glykosidasen recht gut verfolgen läßt. Zur Feststellung der Heterogenität von Erythrocytenmucoiden haben wir gute Erfahrungen mit dem Verfahren der isoelektrischen Fokussierung gemacht, über die wir an anderer Stelle berichtet haben<sup>92</sup>. Als Beispiel sei hier nur die Auftrennung von Schweineerythrocytenmucoiden von verschiedenen Tieren aus dieser Arbeit aufgezeigt (Abb. 19). Die serologische Aktivität für den PHA-Lektin-Rezeptor liegt nur in den NS-haltigen Fraktionen<sup>93</sup>. Dies ist nur ein Beispiel für den Polymorphismus der Erythrocytenglykoproteine, den wir aber auch für andere Zelloberflächenglykoproteine annehmen können, z.B. von Lymphocyten und Thrombocyten.

<sup>90</sup> P. ZÄHLER, *Vox sang.* 15 (1968) 81.

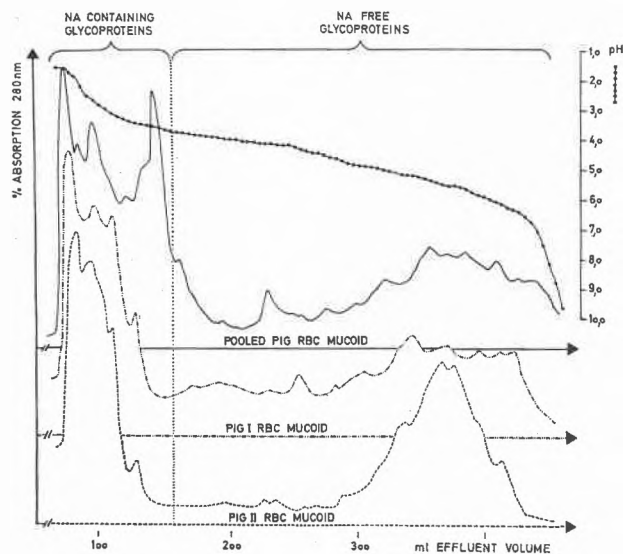
<sup>91</sup> G. A. JAMIESON und T. J. GREENWALT, *Red Cell Membrane*, Blackwell Scientific, 1970.

<sup>92</sup> G. WINTZER und G. UHLENBRUCK, *Folia Haematologica*, im Druck.

<sup>93</sup> G. UHLENBRUCK, G. WINTZER, B. SALFNER, K. SCHUMACHER, H. OERKERMANN, W. D. HIRSCHMANN und G. ÄLZER, *Klin. Wschr.* 48 (1970) 1369.

Abb. 19. Auftrennung verschiedener Schweineerythrocytenmucoide mit Hilfe der isoelektrischen Fokussierungsmethodik (genaue Angaben bei<sup>60</sup>)

Obere Kurve: Sammelblut als Ausgangsmaterial, darunter Blut von zwei Einzeltieren. Zu Beginn des pH-Gradienten NS-haltige Glykoproteine, dann die NS-freien Fraktionen. Absorptionsmessung nach Lowry-Methode



Welche Bedeutung diesem Polymorphismus allerdings zukommt, wissen wir heute noch nicht, denn die lebens-

wichtigen Funktionen der Zelle werden hierdurch wohl kaum beeinflusst, abgesehen von einer Ausnahme bei Schaf-Erythrocyten, wo eine enge genetische Beziehung zwischen dem M-Antigen der Zelle (Glykoprotein?) und dem Kalium-Transport besteht<sup>94</sup>. Ansonsten ist der Sinn dieser genetisch bedingten Variabilität unklar. Als einzig bisher bekannte funktionelle Einheiten der äußeren Glykoproteinschicht sind die Enzyme Acetylcholinesterase<sup>95</sup> und ATPase<sup>94</sup> bekannt. An dem ersteren könnte kürzlich eine spezifische «outside»-Markierung demonstriert werden, die es gestattete, das Enzym selektiv als zur äußeren Zellmembran zugehörig zu markieren<sup>96</sup>. Die Acetylcholinesterase läßt sich nicht nur durch Proteasen inaktivieren; sie ist auch für das Penicillinbindungsvermögen der Erythrocyten verantwortlich und ist bei membrandefekten Zellen (PNH, siehe Abb. 6) deutlich vermindert<sup>95</sup>. Diese Hinweise mögen genügen, um zu zeigen, daß die äußeren Zellmucoide nicht nur für die Ausbildung eines höchst individuellen antigenen *make up* der Zelloberfläche und zu ihrem Schutz beitragen – zugleich auch für die Koordination im Zellverband sorgen –, sondern daneben auch eine Reihe von wichtigen Funktionen übernehmen können.

<sup>94</sup> P.K. LAUF und D.C. TOSTESON, *J. Membrane Biol.* 1 (1969) 177.

<sup>95</sup> F. HERZ, *Nature* 214 (1967) 497.

<sup>96</sup> M. BURNS BELLHORN, O.O. BLUMENFELD und P.M. GALLOP, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 39 (1970) 267.

## Massenspektrometrie als Methode der chemischen Grundlagenforschung

Von J. SEIBL

Laboratorium für organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

Wenn ein Chemiker von Massenspektrometrie in Zusammenhang mit organischer Chemie hört, denkt er in erster Linie an Molekulargewichtsbestimmung, Elementaranalyse und Isotopenanalyse, in zweiter Linie je nach persönlicher Erfahrung mehr oder weniger überzeugt an Strukturanalyse, die vorwiegend als Massenbilanzierung verstanden und angewendet wird. Im Grunde ist aber in dieser Hinsicht die Bezeichnung Massenspektrometrie irreführend. Man müßte eigentlich Reaktionsspektrometrie sagen. Was man analysiert, ist die Produktverteilung chemischer Reaktionen in der Gasphase, die letztlich der strukturanalytischen Anwendung zugrunde liegen. Die Massenmessung hat nur eine Hilfsfunktion.

Der Chemiker steht dieser Chemie meist ein wenig skeptisch gegenüber, seine Vorbehalte stammen aus der Tatsache, daß die im Massenspektrum beobachtbaren Ergebnisse sich sehr oft nicht mit denen decken, die er vom Labor her kennt und mit denen er automatisch vergleicht.

Wenn man solche Vergleiche anstellt, sollte man nicht vergessen, daß unter den Bedingungen der normalen analytischen Massenspektrometrie

1. fast nur intramolekulare, also monomolekulare Reaktionen zum Zuge kommen,
2. Solvationseffekte praktisch ausgeschlossen sind,
3. nur geladene Produkte direkt beobachtbar sind,
4. höhere Energiebeträge im Spiel sein können, die die Reaktionen treiben.

Es ist vorauszusehen, daß Gasphasenpyrolyse und Gasphasenphotochemie die ähnlichsten Resultate liefern werden, und dort sind die Analogien gelegentlich so groß, daß man Mühe hat, z.B. thermische von elektronenstoßinduzierten Effekten zu trennen.

Natürlich gelten die gleichen chemischen Gesetze für die Massenspektrometrie wie im Labor auch, und wenn man die Frage stellt, welche primären Prozesse eine chemische Reaktionsfolge auslösen und was ihre Voraussetzungen sind, hat die Massenspektrometrie eine gute

Chance, einschlägige Informationen unmittelbarer zu liefern als Untersuchungen in flüssiger Phase oder in Lösungsmitteln, gerade weil die intermolekularen Wechselwirkungen fehlen.

Der Methode sind eine Reihe von Möglichkeiten inhärent, die sie dafür qualifizieren, Probleme im Zusammenhang mit Grundfragen der chemischen Reaktivität zu bearbeiten.

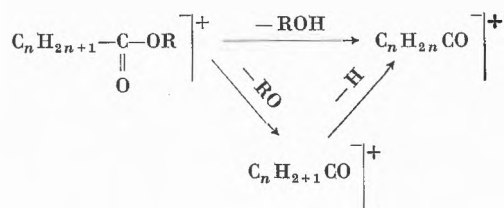
Eine erste ist die Messung von Ionisations- und Auftretspotentialen ( $IP, AP$ ).

Sie liefert einmal thermochemische Daten, die in sich selbst einen Informationswert darstellen, dessen Wichtigkeit hier nicht zur Diskussion gestellt werden muß.

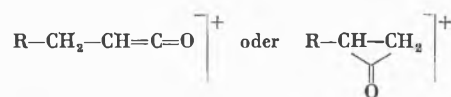
Dann kann man auf diese Weise Aktivierungsenergien spezifischer Abbaureaktionen bestimmen oder wenigstens abschätzen. Wenn keine Komplikationen auftreten, sollte die Differenz zwischen  $IP$  einer Molekel und  $AP$  eines Abbauproduktes der Aktivierungsenergie des Zerfallprozesses entsprechen.

$$I(M) - A(Pr^+) = \varepsilon.$$

Weiter kann man mit den Daten unter Umständen zwischen mechanistischen Alternativen differenzieren. Ein Beispiel: Eine der typischen Reaktionen aliphatischer Ester ist die Bildung eines Fragmentes, das das Äquivalent eines Ketens darstellt. Die Reaktion ist als Alkoholelimination vorstellbar oder als zweistufige Abspaltung von Alkoxy und Wasserstoff. Die beiden Reaktionswege unterscheiden sich energetisch um die Dissoziationsenergie  $D(RO-H)$ , die im Wert des  $A(C_nH_{2n}CO^+)$  zum Ausdruck kommen sollte.



Schließlich ist eine Aussage über die Struktur ionischer Zerfallsprodukte anhand von  $AP$  dann möglich, wenn die Bildungswärmen der möglichen isomeren Abbauprodukte aus anderen Quellen bekannt sind und sich meßbar voneinander unterscheiden. Im obigen Beispiel sind für das Fragment u. a. eine Keten- oder eine Cyclopropanonstruktur denkbar.



$$\Delta H_f(Pr^+) = I(Pr) + \Delta H_f(Pr)$$

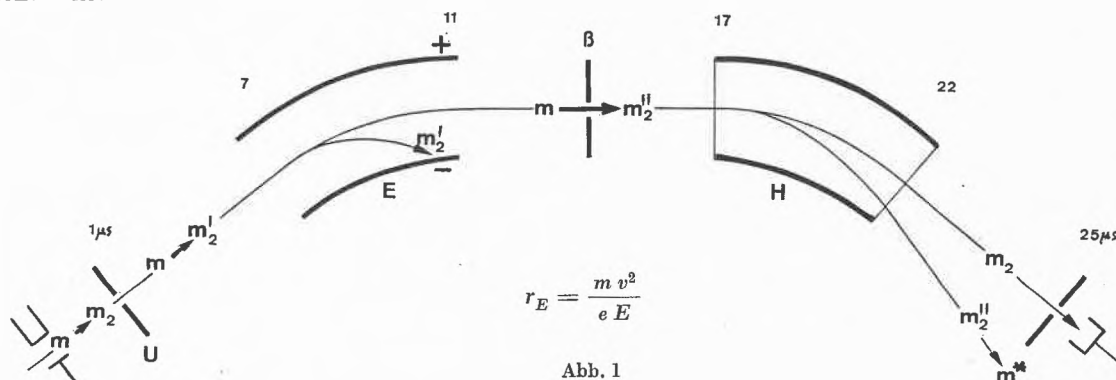
$$A(Pr^+) = \Delta H_f(Pr^+) + \Delta H_f(R) - \Delta H_f(PrR)$$

Wenn die Bildungswärmen aller beteiligten Spezies bekannt sind, kann man  $A(Pr^+)$  berechnen und durch Vergleich mit dem experimentellen Wert eine Struktur zuordnen.

Die Messung der  $AP$  und  $IP$  bzw. die Beurteilung der gefundenen Werte ist nicht problemlos. Das hängt in erster Linie damit zusammen, daß die Produkte mit zusätzlicher interner oder kinetischer Energie gebildet werden können, daß man also höhere als die adiabatischen Werte findet, die man eigentlich braucht, um Aktivierungs- oder Dissoziationsenergien genau zu bestimmen. Davon soll hier nicht die Rede sein.

Eine zweite Informationsquelle bieten Markierung mit stabilen Isotopen und genaue Massenmessungen, die für die Untersuchung von Reaktionsmechanismen und Isotopeneffekten dienen und jedem Chemiker so vertraut sind, daß sich eine Erläuterung erübrigt. Probleme kommen in diesem Zusammenhang daher, daß sich die beiden Applikationen gegenseitig stören können. Wenn man Reaktionsmechanismen untersuchen will und die Aktivierungsenergien alternativer Möglichkeiten sehr ähnlich sind, kann der Isotopeneffekt den Reaktionsablauf auf die Seite der Alternative drängen, und es entsteht eine Unschärferelation, der schwer beizukommen ist. Im Esterbeispiel oben wird man  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung deuterieren, um festzustellen, welches Proton verlorengeht, und es kann passieren, daß es mehr von der  $\beta$ -Stellung kommt, wenn die  $\alpha$ -Stellung markiert ist, und umgekehrt. Ähnliches gilt für die Abklärung von Isotopeneffekten. Abgesehen davon können spezifische Markierungen mit stabilen Isotopen schon an einfachen Modellen unter Umständen synthetisch äußerst anspruchsvoll sein.

Schließlich gibt es eine dritte Möglichkeit, fundamentale Aspekte zu untersuchen, nämlich die Beobachtung des Zerfalls metastabiler Ionen, die Informationen über Lebenszeit von Ionen, Reaktionsgeschwindigkeiten, Reaktionsmechanismen und Energieverteilung zu liefern vermag. Mit Problemen in dieser Richtung beschäftigen wir uns u. a., und davon soll im weiteren die Rede sein.



Es hat für den Chemiker einen besonderen Reiz, Reaktionen sozusagen direkt sehen zu können, wie es bei diesen Untersuchungen der Fall ist.

Die Voraussetzungen für diese Art von Messungen sind im Funktionsschema eines doppelt fokussierenden Massenspektrometers skizziert (Abb. 1).

Es beginnt mit der Ionenerzeugung in der Quelle durch Elektronenstoß. Die Ionen werden durch ein Potential  $U$  beschleunigt auf eine Geschwindigkeit  $v = \sqrt{\frac{2eU}{m}}$ , fliegen durch ein elektrisches Sektorfeld  $E$ , das so auf  $U$  abgestimmt ist, daß die Flugbahnen koaxial verlaufen (in erster Näherung haben alle Ionen die gleiche kinetische Energie), passieren den  $\beta$ -Spalt und werden als bewegte Ladungsträger in  $H$  abgelenkt auf einen Radius  $r = \frac{mv}{eH}$ , der  $m$  und  $v$  proportional,  $e$  und  $H$  umgekehrt proportional ist. Im Spektrum erscheinen sie dann an einer Stelle  $\frac{m}{e} = \frac{r^2 H^2}{2U}$ , die sich errechnet, wenn man die Geschwindigkeit in die Ablenkgleichung einsetzt.

Bei einem Gerät wie unserem Hitachi RMU-7 ergibt sich für ein einfach geladenes Ion der Masse 100 bei einer Beschleunigungsspannung  $U$  von 2000 V die dem schematischen Funktionsschema überlagerte Zeitskala in  $\mu\text{sec}$  für den gesamten Analysenprozeß. Die mittlere Aufenthaltszeit in der Quelle beträgt etwa 1  $\mu\text{sec}$ . Ionen mit Lebenszeiten

$$\tau \leq 0,1 \mu\text{sec}$$

sieht man nicht. In einer phänomenologisch orientierten Klassifizierung sind sie «instabil». Ionen mit Lebenszeiten

$$\tau \geq 25 \mu\text{sec}$$

sind in der gleichen Klassifizierung «stabil». Sie genügen der obigen Beziehung und bilden die normalen scharfen Signale des Spektrums. Ionen mit

$$1 \mu\text{sec} \leq \tau \leq 22 \mu\text{sec},$$

die man wohl zu Recht auf dieser Skala «metastabil» nennen kann, zerfallen unterwegs und sind deshalb selbst so wenig beobachtbar wie die instabilen, aber ihre Zerfallsprodukte sind beobachtbar.

Wo und wie sie beobachtbar sind, hängt davon ab, wo sie entstehen. Man kann auf dieser Basis zwischen metastabilen Ionen verschiedener Lebenszeiten differenzieren und kann ihre Reaktionen verfolgen.

Wenn man sie, der Zeitskala folgend, in Typen einteilt, ergibt sich folgendes Bild:

|                                         |                                                                       |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Typ 1: $\tau$ 0,1 bis 1 $\mu\text{sec}$ | } Produkte werden durch $E$ ausfiltriert, sind normal nicht sichtbar. |
| 2: $\tau$ 1 bis 7 $\mu\text{sec}$       |                                                                       |
| 3: $\tau$ 7 bis 11 $\mu\text{sec}$      |                                                                       |

Typ 4:  $\tau$  11 bis 17  $\mu\text{sec}$ :

Produkte werden im Spektrum bei  $m^* = \frac{m_2^2}{m_1}$  als diffuse Signale registriert. Das sind die normalen «metastabilen», die jeder kennt, der Massenspektren gesehen hat.

5:  $\tau$  17 bis 22  $\mu\text{sec}$ :

Produkte als Kontinuum zwischen  $m_1$  und  $m^*$ .

6:  $\tau$  22 bis 25  $\mu\text{sec}$ :

Produkte bei  $m_1$  als leichte Verbreiterung, wenn bei der Dissoziation kinetische Energie frei wird.

Die Produkte der ersten drei Typen sieht man also nicht ohne weiteres.

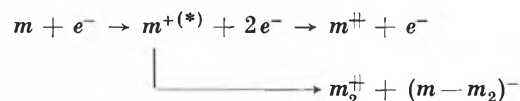
Wenn man aber  $U$  erhöht bei konstantem  $E$  oder  $E$  erniedrigt bei konstantem  $U$ , strecken sich alle Flugbahnen in  $E$ , die «normalen» Ionen des Hauptstrahls werden vom  $\beta$ -Spalt abgefangen und verschwinden am Kollektor, es gibt kein Spektrum mehr. Dafür werden die Zerfallsprodukte der metastabilen Ionen des Typs 1 bis 3 registrierbar. Das ist der defokussierende Betrieb eines doppelt fokussierenden Gerätes, der die ungestörte Beobachtung des Zerfalls metastabiler Ionen der ersten drei Typen erlaubt. Die Produkte von Typ 2 findet man bei

$$m^* = \frac{m_2^2}{m}, \text{ wenn } \frac{E_{\text{def}}}{E_0} \text{ oder } \frac{U_0}{U_{\text{def}}} = \frac{m_2}{m} = \gamma$$

ist. Von Typ 1 und 3 findet man die geladenen Produkte als Kontinuum zwischen  $m^*$  und  $m_2$  bzw.  $m^*$  und  $m_1$ , praktisch als Unsymmetrie an  $m^*$  gegen höhere Masse.

Wir haben uns speziell für Typ 2 (und 1) interessiert, also relativ kurzlebige metastabile Ionen, in der Hoffnung, Prozesse beobachten zu können, deren Existenz bisher in der Diskussion stoßinduzierter Gasphasenreaktionen nicht in Betracht gezogen wurden.

Es wäre denkbar, daß ein primär gebildetes Kation mit so viel



Anregungsenergie entsteht, daß es spontan nach einer meßbaren Zeit in einem Autoionisationsprozeß (Ladungstrennung) ein weiteres Elektron verliert und in ein doppelt geladenes Ion übergeht oder ein negatives Ion ausstößt und auf diese Weise ein doppelt geladenes Tochterion liefert (Ionenpaarbildung).

Man könnte die Prozesse experimentell direkt sichtbar machen, wenn sie langsam genug ablaufen würden für Typ 2 metastabiler Übergänge. Die kritische Größe ist die Lebenszeit ( $\tau$ ) von hochangeregten Zuständen positiver Ionen. Wenn  $\tau$  ausreicht, sollte der Nachweis kein Problem sein.

Man kann die Ladungstrennung als chemische Reaktion verstehen, deren Produkt defokussierend bei einer Masse  $m^* = \frac{m}{4}$  dann zu erwarten ist, wenn die defokussierte Sektorspannung genau die Hälfte der normalen beträgt:  $\gamma = 0,500$ . Für Ionenpaarbildung gilt analog:

$$m^* = \frac{m_0}{4m} \quad \text{bei} \quad \gamma = \frac{m_0}{2m}.$$

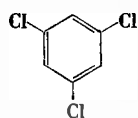
Wir haben uns also einen Selektor für metastabile Ionen gebaut, der  $E$  kontinuierlich zu ändern erlaubt und Modelle untersucht, in deren normalen Spektren intensive Signale doppelt geladener Ionen auftreten, z. B. kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die Messungen erwiesen sich als recht schwierig, einerseits weil die Intensitäten der gesuchten Übergangssignale sich an der Grenze der Nachweisbarkeit bewegen, andererseits weil eine eindeutige Zuordnung kritischer ist, als man denken sollte, speziell bei Verbindungen wie kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Nehmen wir Anthracen als Beispiel:  $C_{14}H_{10}$ , MG 178 ( $M^+$ ). Bei  $\frac{m}{e} 89$  findet sich im Spektrum ein intensives Signal, das nach der Intensität des  $^{13}C$ -Isotopen-Peaks  $\frac{m}{e} 89,5$  zu 98% aus  $M^{++}$  besteht, also  $C_{14}H_{10}^{++}$ , der Rest von 2% kommt einem einfach geladenen  $C_7H_5^+$  zu. Defokussierend gibt es bei  $\frac{m}{e} 44,5$  und  $\gamma = 0,500$  ein sehr schwaches Signal, das die Ladungstrennung aufzuzeigen scheint. Aber es könnte auch  $C_{14}H_{10}^+ \xrightarrow{-C_7H_5} C_7H_5^+$  sein;  $m^*$  kommt auch hier bei der gleichen Position unter gleichen Bedingungen. Es gibt im Prinzip zwei Möglichkeiten für eine Unterscheidung. Einmal sollte  $M^{++}$  ein wesentlich höheres Auftrittspotential haben ( $> 20$  V gegenüber einem Erwartungswert um 16 V für die Halbierung des einfach geladenen Molekülions) oder dann der  $^{13}C$ -Isotopen-Peak. Bei der Ladungstrennung ist  $m^* (^{13}C)$  bei  $44,75 \left(\frac{179}{4}\right)$  zu erwarten mit einer Intensität von 15%, bei der Dissoziation aber verteilt auf 45,25 ( $179 \rightarrow 89$ ) und 44,25 ( $179 \rightarrow 90$ ) mit einer Gesamtintensität von  $\sim 8\%$ .

Aber an der Grenze der Nachweisbarkeit kann man weder Auftrittspotentiale noch Isotopen messen, und die Antwort bleibt offen trotz der relativ sauberen Ausgangsposition mit nur 2% «Verunreinigung».

Trotzdem glauben wir Ladungstrennung und Ionenpaarbildung nachweisen zu können an Verbindungen, die durch Fragmentierung keine Ionen geben können, die annähernd halbe Masse des Molekulargewichts haben und so typische Isotopenverteilungen, daß man das Muster auch in Spuren-Peaks wenigstens qualitativ erkennt, wenn schon nicht messen kann, z. B.



$C_6H_3Cl_3$  MG 180,  $M^{++} 90$

Statistisch gibt es von  $CH$  nicht mehr als Masse 75; mit  $Cl_1$  nur  $\leq 86 \geq 95$ ; mit  $Cl_2$  nicht weniger als 94.

Es gibt in diesem Fall gerade noch erkennbare Signale zwischen  $\frac{m}{e} 45$  und 46 bei  $\gamma 0,500$ , die zeigen, daß die Reaktion eintritt und hochangeregte Kationen bis in den Bereich  $10^{-6}$  sec existieren können. Ähnliches gilt für Ionenpaarbildung, in diesem Fall  $M^+ \rightarrow (M - 35)^{++} + Cl^-$ . Wir hoffen immer noch, einmal die Ionen schneller aus der Quelle zu holen und in einem günstigeren Bereich der Reaktionsgeschwindigkeitsverteilung messen zu können, um die Befunde experimentell eindrucksvoller zu belegen, aber dafür braucht man ganz anders konstruierte Quellen. Mit Feldemissionsquellen kann man im Bereich von  $10^{-11}$  bis  $10^{-12}$  sec messen, aber Feldionisation gibt keine doppelt geladenen Ionen.

Im Verlauf der Testuntersuchungen unseres Selektors für metastabile Ionen machten wir Beobachtungen, die in anderer Richtung interessant sind.

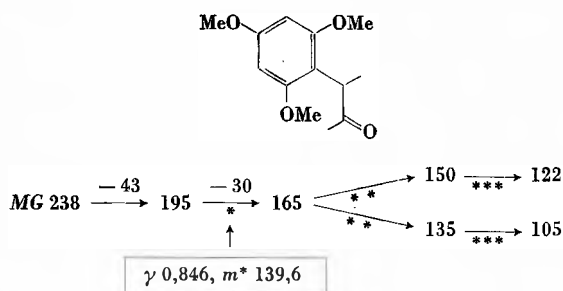
Wenn man Übergänge vom Typ 2 defokussiert ansieht, findet man scharfe Signale im Gegensatz zu denen, die man bei normalem Betrieb von Übergängen des Typs 4 erhält. Die letzteren haben alle möglichen Formen, die zwischen einer leichten Verbreiterung eines normalen Peaks bis zu breiten Bänken über mehrere Masseneinheiten hinweg liegen können.



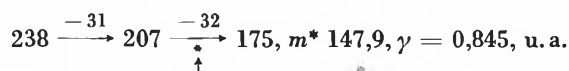
Bei der Dissoziation kann innere Energie als kinetische Energie der Bruchstücke frei werden, die in und entgegen der Flugrichtung der Ionen wirksam wird und sie teils beschleunigt, teils verlangsamt. Die energiedispargierende Wirkung des Magnetfeldes führt dann zu einer Verbreiterung des Signals, die der frei werdenden Energie proportional ist. Diese frei werdende Energie ist eine Größe, die in verschiedener Hinsicht interessant ist und an der Verbreiterung der Signale meßbar wird. Solche Messungen konstituieren eine weitere Möglichkeit, Einsicht in die Energieverteilung solcher Gasphasenreaktionen zu gewinnen. Bei Übergängen des Typs 2 gibt es natürlich den gleichen Effekt. Das elektrische Sektorfeld hat ebenfalls eine energiedispargierende Wirkung, und wenn Energie frei wird, kommt der Ionenstrahl verbreitert an den  $\beta$ -Spalt. Diese Dispersion wird aber durch die Energiedispersion des Magnetfeldes kompensiert, und das Signal am Kollektor ist scharf. Diese Kompensation ist ja die Funktion des elektrischen Feldes, die letztlich zur höheren Auflösung doppelt fokussierender Geräte führt. Man kann aber auch hier die Energieverteilung messen, indem man durch kleine Änderungen von  $E$  oder  $U$  das Ionenbündel am Schlitz vorbeibewegt und den Intensitätsverlauf am Kollektor verfolgt.

Wir haben also testhalber eine Reihe metastabiler Übergänge untersucht, u. a. auch die Formaldehydel-

mination aus 3-(2,4,6-Trimethoxyphenyl-)butanon-2, das zunächst die Acetylgruppe verliert und dann Formaldehyd.



Bei den berechneten Werten für  $\gamma$  und  $m^*$  gibt es ein scharfes Signal mit Isotopen-Peak wie erwartet, dazu noch einige schwächere, ebenfalls scharfe Signale von Übergängen mit ähnlichen Massenverhältnissen zwischen Edukt und Produkt, wie z.B. für



Außerdem aber noch diffuse Signale, die genau aussehen wie diejenigen vom Typ 4. Offenbar stammen sie von nicht energiekompensierten Produkten, müssen also *nach E* entstanden sein. Und zwar zwangsläufig aus Produkten metastabiler Übergänge des Typs 2, da unter den defokussierenden Bedingungen nichts anderes den  $\beta$ -Spalt passieren kann.

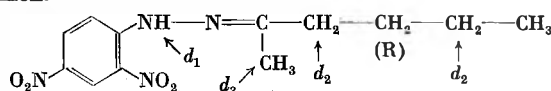
Was man auf diese Weise sieht, sind also zweite und dritte Zerfallsstufen einer Kaskade, die im Bereich zwischen *U* und *H* stattfindet, d.h. mehrstufige Zerfallsreaktionen werden direkt beobachtbar.

In dem speziellen Beispiel findet man, daß das erste  $\text{CH}_2\text{O}$ -Eliminationsprodukt einerseits  $\text{CH}_3$  und nachfolgend  $\text{CO}$  (oder  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), andererseits zweimal nacheinander  $\text{CH}_2\text{O}$  verliert.

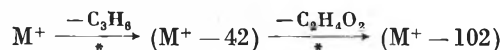
Man sollte noch die Auftrittspotentiale genau messen können, dann hätte man ein schönes Schema der Reaktionsabläufe mit den zugehörigen Energiebilanzen. Wenn man dann noch die Aufenthaltszeiten der Ionen in der Quelle und die Fluggeschwindigkeiten variieren könnte, käme noch der kinetische Ablauf dazu, und das System wäre perfekt. Aber es ist dafür gesorgt, daß die Bäume nicht in den Himmel wachsen. Der einzige leicht zu ändernde Parameter ist die Fluggeschwindigkeit der Ionen, die der Wurzel aus der Beschleunigungsspannung folgt. Die Intensitäten der Signale aus zweiten und dritten Zerfallsstufen in Sequenz sind aber notwendig klein aus Gründen der Wahrscheinlichkeit, häufig zu klein für Auftrittspotentialmessung überhaupt, sicher zu klein für genaue Messungen, und die Aufenthaltszeit in der Quelle ist mit den gegenwärtig vorhandenen Ausrichtungen nur wenig einflußbar und schlecht zu kontrollieren. Man kann negative Schubpotentiale hinter dem Ionisationsraum einbauen, die die Ionen aus der

Reaktionszone in das Beschleunigungsfeld drängen, aber man muß auch fokussieren, und die Potentialoberflächen werden durch Kombination und Überlagerung so komplex, daß man eigentlich nicht weiß, was man tut, wenn man die Bedingungen ändert. Immerhin kann diese Methode der Untersuchung konsekutiver Zerfallsreaktionen für die Abklärung von Reaktionsmechanismen recht nützlich sein.

Ein Beispiel: Im Zusammenhang mit der Bearbeitung der Massenspektren von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen (DNPH) aliphatischer Aldehyde und Ketone trafen wir bei Methyl-Ketonen mit Ketten länger als  $\text{C}_4$  auf eine eigenartige Reaktionsfolge, die schwer erklärbar schien.

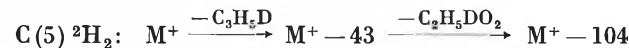
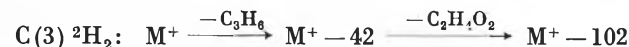
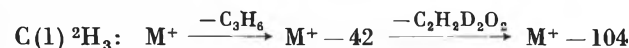
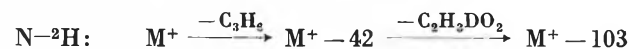


Die experimentellen Befunde bei DNPH von Hexanon-2 sind folgende:



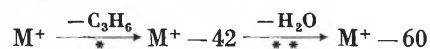
Die drei Signale sind die mit Abstand stärksten im oberen Bereich. 2-Nitrophenylhydrazone zeigt dieselbe Abbausequenz, 4-Nitrophenylhydrazone dagegen nur die erste Stufe. Die Nitrogruppe in Stellung 4 scheint nicht an der Reaktion beteiligt zu sein.

Markierung mit Deuterium in verschiedenen Positionen (in der Formel durch Pfeile indiziert) gibt folgende Resultate:

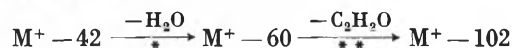


Das Endprodukt der Reaktionsfolge enthält nur die Methylengruppe C(3) des Ketons mit einem H-Atom aus Stellung 1 und von der 2-Nitrogruppe nur das N-Atom. Damit ist zwar klar, was passiert, aber nicht wie. In der Not untersucht man mehrstufige metastabile Übergänge. Das Ergebnis zeigt die Aufeinanderfolge der Reaktionen,

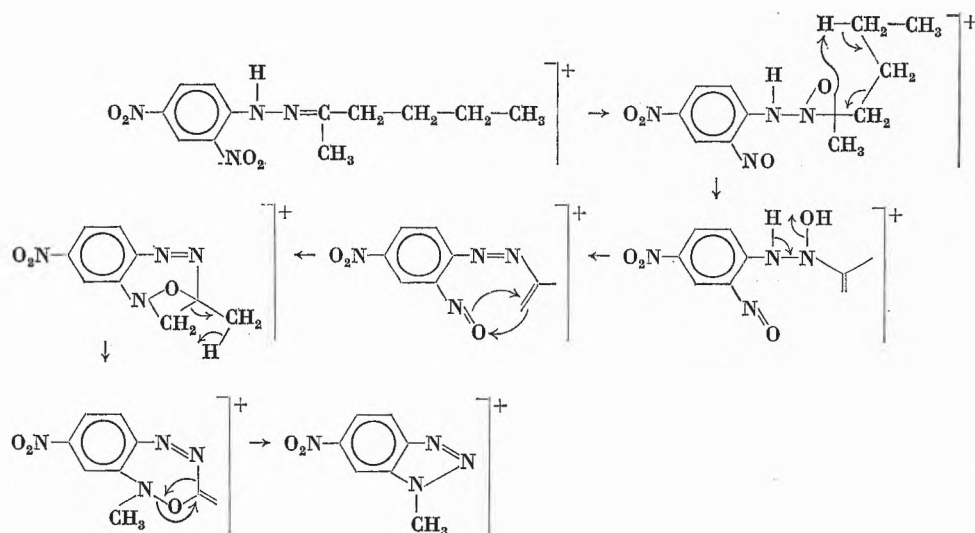
$$\gamma = 0,850 \left( \frac{M^+ - 42}{M^+} \right)$$



$$\gamma = 0,924 \left( \frac{M^+ - 60}{M^+} \right)$$







nämlich Abspaltung von Propen in einer McLafferty-Reaktion, anschließend Elimination von Wasser und schließlich Verlust von Keten, die man in der folgenden Weise formulieren kann. Die intramolekulare Oxidation der Hydrazondoppelbindung in der ersten Reaktionsstufe darf auf Grund anderer Befunde in dieser Verbindungsreihe als erwiesen gelten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Massenspektrometrie eine ganze Reihe von Möglichkeiten

bietet, Informationen über Eigenschaften und Reaktivität von Ionen und Radikalen in der Gasphase und damit über grundlegende Fragen der Chemie zu erarbeiten. Die vorstehenden Ausführungen haben die Möglichkeiten gar nicht berührt, die in anderen Ionisationsmethoden und Massentrennverfahren stecken, und vieles nur angedeutet, was in dieser Richtung relevant ist.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

## 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

## Identifizierung der Verknüpfungsstellen Zucker-Aglykon bei Flavonglykosiden mit Zirkulardichroismus

### Summary

A circular dichroism spectrum may be measured with an amount of 0.1 to 0.2 mg of flavone glycoside; from the  $\lambda_{\max}$  values and the intensity of the cotton effects valuable conclusions may be drawn concerning the linking position of sugar aglycon. The often occurring 3-O-flavone glycosides for instance show the most intense cotton effects of this class of compounds (at 250 nm); thus this band may be used best for their identification. If the rotation between sugar and aglycon is sterically less hindered than in the 3-O-flavone glycosides the intensity of the cotton effects is much smaller (e.g. compounds II and III).

Im Zusammenhang mit unseren Studien zum Zirkulardichroismus (ZD) von Kohlenhydraten<sup>1-3</sup> untersuchten wir die als Naturstoffe weit verbreiteten Flavonglykoside.

Bei der Isolierung dieser Verbindungen fallen oft nur geringe Mengen an. Nach unseren Feststellungen gibt uns der Zirkulardichroismus eine Methode in die Hand, mit geringen Substanzmengen (0,1 bis 0,2 mg) wertvolle Schlüsse über die Stereochemie und die Verknüpfungsstelle des Zuckers mit dem Aglykon zu erhalten.

An reinen Kohlenhydraten können mit den verfügbaren Zirkulardichroismusapparaten keine Cotton-Effekte gemessen werden<sup>4</sup>. Verknüpft man Zucker jedoch mit Chromophoren, die langwellig absorbieren, so zeigt das Zirkulardichroismusspektrum Cotton-Effekte, die von der Konfiguration des Kohlenhydrats abhängen.

In Tabelle 1 und Abb. 1 sind die in Äthanol gemessenen UV- und ZD-Daten einiger Flavonglykoside zusammengestellt.

In Alkohol zeigen Flavonglykoside zwei Lichtabsorptionsbanden im allgemeinen zwischen 240 und 400 nm

<sup>1</sup> W. VOELTER, E. BAYER, R. RECORDS, E. BUNNENBERG und C. DJERASSI, *Liebigs Ann. Chem.* 718 (1968) 238.

<sup>2</sup> W. VOELTER, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* 350 (1969) 15.

<sup>3</sup> W. VOELTER, G. KUHFITZ und E. BAYER, *Angew. Chem.*, im Druck.

<sup>4</sup> I. LISTOWSKY, G. AVIGARD und S. ENGLAND, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 1765.



Tabelle 1. ZD- und UV-Daten von Flavonglykosiden in Äthanol

| Verbindung                            | UV-Daten         |                    | ZD-Daten         |                    |
|---------------------------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|
|                                       | $\lambda_{\max}$ | $10^{-3} \epsilon$ | $\lambda_{\max}$ | $10^{-3} [\theta]$ |
| Isorhamnetin-3- $\beta$ -D-Glucosid I | 360              | 16,4               | 336              | - 2,6              |
|                                       | 310 s            | 10,0               | 310              | + 5,0              |
|                                       | 265 s            | 17,6               | 290              | - 1,9              |
|                                       | 255              | 19,2               | 266              | - 11,8             |
|                                       | 204              | 40,0               | 248              | + 27,5             |
| Rhoifolin II                          |                  |                    | 232              | - 17,0             |
|                                       |                  |                    | 210              | - 24,9             |
|                                       | 336              | 21,6               | 340-350          | - 2,3              |
| Echiodin III                          | 268              | 18,5               | 265              | - 2,3              |
|                                       |                  |                    | 237              | + 12,3             |
|                                       | 315-323          | 10,2               | 321              | - 7,3              |
|                                       | 268              | 24,8               | 295              | + 6,5              |
| Vitexin IV                            | 210              | 32,3               | 265              | + 4,4              |
|                                       |                  |                    | 241              | + 12,3             |
|                                       | 334              | 16,2               | 335              | + 4,6              |
|                                       | 305 s            | 11,5               | 307              | + 6,5              |
|                                       | 270              | 16,4               | 272              | - 15,8             |
|                                       | 215              | 26,1               | 255 s            | - 10,0             |
|                                       |                  |                    | 234              | - 5,4              |

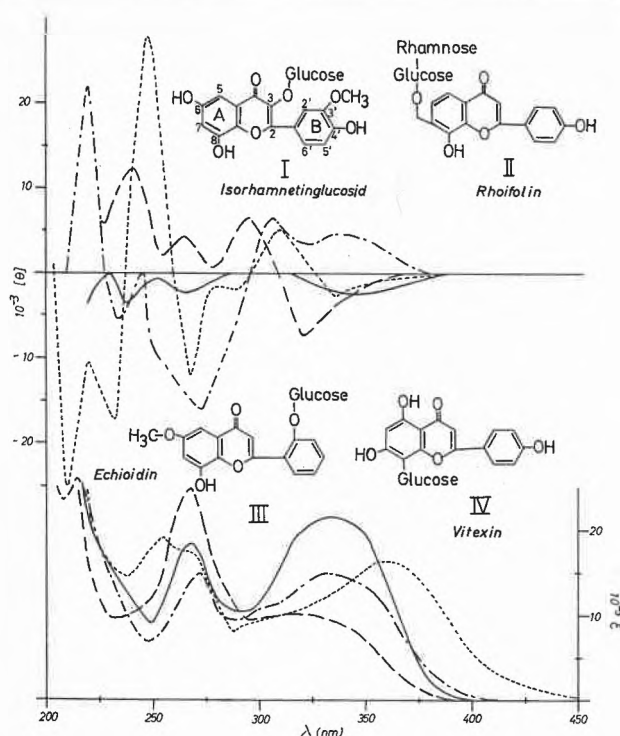


Abb. 1. Zirkulardichroismus ( $[\theta]$ ) und Lichtabsorption ( $\epsilon$ ) von Flavonglykosiden  
Isorhamnetin-3- $\beta$ -D-glucosid (I, ----), Rhoifolin (II, —),  
Echiodin (III, — — —), Vitexin (IV, — · — ·)

(vgl. Abb. 1 und Tabelle 1, I-IV)<sup>5</sup>. Das zwischen 280 und 380 nm gelegene Maximum wird mit Bande I und das zwischen 230 und 280 nm gelegene Maximum mit Bande II bezeichnet. Bande II soll durch Elektronenanregung des Benzoylsystems (mit Ring A), Bande I durch Anregung des Cinnamoylrests (mit Ring B) verursacht werden.

<sup>5</sup> T. J. MABRY, K. R. MARKHAM und M. B. THOMAS, *The Systematic Identification of Flavonoids*, Verlag Springer, 1970.

Im allgemeinen sind die ZD-Spektren strukturierter als die Lichtabsorptionsspektren. Benachbarte Elektronenübergänge verursachen oft Cotton-Effekte mit entgegengesetzten Vorzeichen und liefern so, im Gegensatz zum UV-Spektrum, gut separierte Banden. Bei der Analyse von Flavonglykosiden erlaubt ein ZD-Spektrum folgende Schlüsse über die Struktur<sup>6</sup>:

1. 3-O-Flavonglykoside (vgl. I) zeigen ein besonders stark strukturiertes ZD-Spektrum. Im Bereich der UV-Banden I und II liegen im allgemeinen je drei Cotton-Effekte. Die ZD-Bande bei 250 m $\mu$  ist bei  $\beta$ -D-glykosidischer Bindung stets positiv und zeigt die höchsten molaren Elliptizitätswerte (25 000 bis 30 000), die wir bei Flavonglykosiden beobachten konnten. Die große Intensität dieser Cotton-Effekte kann durch die Behinderung der Rotation um die glykosidische Bindung erklärt werden.
2. Liegt eine O-glykosidische Verknüpfung der Glucose mit dem Phenylrest (Ring B) oder mit Ring A vor (vgl. II, III), dann sind die ZD-Spektren weniger strukturiert, und die Cotton-Effekte im Bereich der UV-Bande II zeigen geringere Intensität als bei 1 oder 4.
3. Das ZD-Spektrum eines Flavons mit 2'-O-glucosidischer (III) unterscheidet sich charakteristisch von dem mit 7-O-glucosidischer (II) Verknüpfung im Bereich der UV-Bande II: die Cotton-Effekte erscheinen bei ähnlichen Wellenlängen, haben aber entgegengesetzte Vorzeichen.
4. Flavonderivate mit C- $\beta$ -D-glucosidischer Verknüpfung am Ring A (IV) können gut von denjenigen mit O-glucosidischer Verknüpfung am Ring A (II) durch ein strukturierteres und intensiveres ZD-Spektrum unterschieden werden. Bei C-Glucosiden ist das asymmetrische Zentrum des Zuckers räumlich dem Aglykon näher als bei O-Glucosiden. Zur Identifizierung durch Spektrenvergleich besonders geeignet ist der intensive bei 272 nm gelegene Cotton-Effekt des Vitexins (IV), im Unterschied zu den Flavon-3- $\beta$ -D-Glucosiden ist dieser Cotton-Effekt jedoch nach längeren Wellenlängen verschoben und durch Überlappung mit benachbarten Banden verbreitert.

Die ZD-Spektren wurden mit einem Gerät der Firma Roussel-Jouan, Dichrograph Modell CD 185, durchgeführt.

Gedankt sei Professor HÖRHAMMER (I, II) und den Firmen Ciba of India (III) und Salus-Haus (IV) für Substanzproben.

Fräulein KUHFITIG wird für gewissenhafte Mitarbeit gedankt. Der Firma F. Hoffmann-La Roche sprechen wir für finanzielle Unterstützung unseren Dank aus. W. VOELTER dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Habilitationsstipendium.

PD Dr. W. VOELTER, Dipl.-Biochem. O. OSTER,  
Dr. G. JUNG und Dr. E. BREITMAIER  
Chemisches Institut der Universität, 74 Tübingen,  
Wilhelmstraße 33

<sup>6</sup> Mehr als die Hälfte aller natürlich vorkommenden Flavonoide sind  $\beta$ -D-Glucoside. Die Schlussfolgerungen beziehen sich in dieser Mitteilung nur auf diese Verbindungsklasse.

## Versamlungsberichte

### Basler Chemische Gesellschaft

5. November 1970

B. H. HAVSTEEN (Biochemisches Institut der Universität Aarhus, Dänemark), *Studien über den katalytischen Mechanismus von Chymotrypsin*

Das Chymotrypsin ist für Studien allgemeiner Fragen der enzymatischen Katalyse besonders geeignet, da seine Struktur und die Kinetik seiner Wirkung besonders gut untersucht sind, was die genauere Aufklärung des Reaktionsmechanismus ermöglicht.

**Der Mechanismus einfacher organischer Katalysatoren.** Jede Hypothese betreffend Enzymkatalyse enthält Extrapolationen von den Mechanismen einfacher, organischer Katalysatoren her. BRUCE<sup>1,2</sup> und später KOSHLAND<sup>3</sup> haben die beschleunigende Wirkung sterischer Kompression nachgewiesen. In diesem Fall ist das Modellstudium erfolgreich gewesen, aber oft können die bei solchen Versuchen erreichten Ergebnisse wegen der Kooperativität der Effekte nicht auf die Enzyme übertragen werden, da wir über das Ausmaß der kooperativen Wechselwirkungen und ihre physikalischen Grundlagen nur wenig wissen. Deshalb müssen die Versuche von BENDER<sup>4</sup> und KOSHLAND<sup>5</sup>, die enzymatische Katalyse durch Kombination von Mechanismen zu erklären, die aus Modellstudien bekannt sind, mit Vorsicht betrachtet werden.

**Messung von Geschwindigkeitsparametern der Elementarstufen.** Viele Enzymologen haben durch Strömungs- und chemische Relaxationsverfahren versucht, die Geschwindigkeitskonstante der Elementar Schritte eines enzymatischen Vorganges zu messen<sup>6-8</sup>. Es ist auch für viele Reaktionsstufen gelungen, Werte zu erreichen, die der Erwartung entsprechen.

**Enzymatische Peptidsynthese in nichtwässrigem Lösungsmittel.** Da die hydrolytische Spaltung von Proteinen wegen der hohen Konzentration des Wassers weitgehend in Richtung Aminosäuren verschoben ist, ist es schwierig, die Rückreaktion, d. h. die Kondensation von Aminosäuren zu Peptiden, zu messen. Deshalb habe ich versucht, diese Reaktion durch Experimente in nichtwässrigem, aber polarem Lösungsmittel zu studieren. Es war schon bekannt, daß Trypsin sich im Dioxan durch *p*-Nitrophenylacetat acylieren läßt, wobei seine native Struktur erhalten bleibt. Deshalb habe ich die Wirkung von  $\alpha$ -Chymotrypsin auf L-Tryptophan sowie von Trypsin auf L-Arginin in Dioxan untersucht. Durch Dünnschichtchromatographie wurden Oligopeptide bis zu Hexameren nachgewiesen. Später erfuhr ich, daß ein ähnlicher Versuch mit DL-Methioniniso-propylester und Chymotrypsin schon BRENNER<sup>9</sup> gelungen war. Die elektrostatische Abstoßung der Aminosäure durch Aspartat-194 in der aktiven Stelle ist wahrscheinlich durch die Zurückdrängung der Ionisation in diesem Lösungsmittel weitgehend reduziert.

**Identifizierung der für die katalytische Funktion verantwortlichen Gruppen im Chymotrypsin.** Die aktive Stelle ist durch selektive, chemische Modifikation einzelner Seitenketten und durch direkte Beobachtung mittels Röntgenbeugungsanalyse weitgehend aufgeklärt worden. Keiner bezweifelt, daß Serin-195 und Histidin-57 sich durch kooperative Basenkatalyse an der Spaltung der Substratbindung direkt beteiligen. HARTLEY und Mitarbeiter haben auch vorgeschlagen, daß die Nukleophilität von Serin-195 wegen Induktion über Wasserstoffbindungen zwischen Aspartat-102 und Histidin-57 und zwischen letzterem und Serin-195 verstärkt sei<sup>10</sup>. Gegen diese Hypothese spricht die auf Orbitalberechnungen basierende Vermutung, daß N<sup>δ1</sup> und nicht N<sup>ε</sup> des Imidazolrings protoniert sei<sup>11</sup>. Ob das auch der Fall in der speziellen Umgebung von Histidin-57 ist oder nicht, ist noch unbekannt. Die Alkylierung von Methionin-192 bewirkt eine Vergrößerung des  $K_m$ -Werts. Da diese für Estersubstrate von Chymotrypsin gleich der Dissoziationskonstante des Enzym-Substrat-Komplexes ist<sup>12</sup>, ist anzunehmen, daß diese Seitenkette an der Bindung des Substrats beteiligt ist.

**Aktivierung durch selektive Amidinierung in der aktiven Stelle des Enzyms.** Optisch gewonnene Strukturdaten<sup>13</sup> und kinetische Beobachtungen<sup>8</sup> zeigten, daß die Selbsthemmung von Chymotrypsin durch die Asp-194-Seitenkette unmittelbar vor nukleophilem Angriff von Ser-192 auf das Substrat erleichtert wurde. Es war auch offenbar, daß die Aspartat-Seitenkette durch Rotation um die C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub>-Einzelbindung aus der aktiven Position entfernt werden kann. Man dachte, daß diese Konformationsänderung durch die Ile-16- $\alpha$ -Aminogruppe elektrostatisch gesteuert werde, wobei durch die Bindung des Substrats der *pK*-Wert dieser Gruppe entsprechend beeinflusst würde. Die Richtung der *pK*-Verschiebung, die Umgebung von Ile-16 und die polarisationsoptischen Untersuchungen einer Chymotrypsinlösung ohne Substrat bei verschiedenen Temperaturen deuteten aber darauf hin, daß das erwähnte Gleichgewicht von Asp-194-Konformationen an sich schon existiert. Somit blockiert ein Substratmolekül, das die aktive Stelle erreicht hat, sterisch die hemmende Konformationsänderung, und das Carboxylat-Ion bleibt in der Nähe der Ile-16-Aminogruppe, wo es die Umgebung polarisiert. Der kationische Zustand dieser Gruppe wird deshalb begünstigt, d. h. ihr *pK* steigt. Energetisch kann man die Stabilität des Ionenpaares dadurch erklären, daß das Energieniveau eines Ionenpaares in hydrophober Umgebung allgemein viel tiefer liegt als das einer Einzelladung.

Meine Experimente zielten dahin, die Kinetik chymotryptischer Reaktionen durch Vermeidung der Selbsthemmung zu vereinfachen. Zu dem Zweck wollte ich das Ionenpaar durch selektive Amidinierung der Ile-16-Aminogruppe stabilisieren<sup>14</sup>: Die Aminogruppen von Chymotrypsinogen wurden durch Dimethylmaleylierung oder Carbamylierung völlig blockiert. Anschließend wurde das Proenzym durch tryptische Hydrolyse der Peptidbindung zwischen Arg-15 und Ile-16 aktiviert. Das dadurch entstandene Enzym, ein Derivat von  $\delta$ -CT, enthält nur eine freie Aminogruppe (Ile-16), was durch quantitative Ninhydrinanalyse bestätigt wurde. Das Enzym wurde jetzt durch Malonsäurediimidodimethylester amidiniert. Eine solche Modifikation sollte laut früheren Arbeiten im alkalischen Be-

<sup>1</sup> T. C. BRUCE und U. K. PANDIT, *Proc. Nat. Acad. Sci. (US)* 46 (1960) 402.

<sup>2</sup> U. K. PANDIT und T. C. BRUCE, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3386.

<sup>3</sup> D. R. STORM und D. E. KOSHLAND jr., *Proc. Nat. Acad. Sci. (US)* 66 (1970) 445.

<sup>4</sup> M. L. BENDER, F. J. KÉZDY und C. R. GUNTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 3714.

<sup>5</sup> D. E. KOSHLAND jr. und K. E. NEET, *Ann. Rev. Biochem.* 37 (1968) 359.

<sup>6</sup> G. P. HESS, J. MCCONN, E. KU und G. MCCONKEY, *Phil. Trans. Roy. Soc. London B* 257 (1970) 89.

<sup>7</sup> A. YAPFEL und R. LUMRY, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 4499.

<sup>8</sup> B. H. HAVSTEEN, *J. Biol. Chem.* 242 (1967) 769.

<sup>9</sup> M. BRENNER, H. R. MÜLLER und R. W. PFISTER, *Helv. Chim. Acta* 33 (1950) 568.

<sup>10</sup> D. M. BLOW, J. J. BIRKTOFT und B. S. HARTLEY, *Nature* 221 (1969) 337.

<sup>11</sup> K. WALLENFELS, Diskussionskommentar.

<sup>12</sup> B. ZERNER und M. L. BENDER, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 3669.

<sup>13</sup> J. J. BIRKTOFT, D. M. BLOW, R. HENDERSON und T. A. STEITZ, *Phil. Trans. Roy. Soc. London B* 257 (1970) 67.

<sup>14</sup> B. H. HAVSTEEN, *Acta Chem. Scand.* 1970, im Druck.

reich nur Aminogruppen berühren<sup>15</sup>. Der  $pK$ -Wert von Ile-16 sollte somit um mehrere Einheiten nach oben verschoben und die enzymatische Aktivität erhöht werden<sup>16</sup>.

Der alkalische Zweig des  $pH$ -Profils der esterolytischen Aktivität ( $k_{cat}$ , entsprechend Stationärzustand) blieb aber fast unverändert, obwohl  $k_{cat}$  stieg und  $K_m$  abnahm. Im Gegensatz zu der Aktivitätserhöhung für Estersubstrate war die Amidaseaktivität für M-di- $\delta$ -CT um eine Größenordnung geringer als die des nativen Enzyms. Außerdem ist M-di- $\delta$ -CT nicht wie CT gegen Diisopropylfluorophosphat empfindlich. Offensichtlich ist die Spezifität geändert und erhöht worden.

Ein Einbau von  $1,00 \pm 0,04$  Äquivalenten von  $C^{14}$  (d.h. Reaktionsstellen) pro  $\delta$ -CT-Monomer wurde mittels Monocarboxyl- $^{14}C$ -Malonsäurediimidoester verifiziert. Die Modifizierung war von den für Amidinierung charakteristischen, spektralen Veränderungen und auch von kleinen ORD-Anomalien um 270 nm begleitet. Das Molekulargewicht des modifizierten Enzyms (M-di- $\delta$ -CT) wurde durch Gelfiltrierung in Puffer mit und ohne 8-M Harnstoff und durch analytische Ultrazentrifugierung bestätigt. Der gefundene Wert von  $47000 \pm 3000$  entspricht dem Dimer von  $\delta$ -CT (MG 50000).

**Identifizierung der Modifikationsstelle.** Die ausgebliebene Verschiebung des  $pH$ -Profils von  $k_{cat}$  deutet an, daß die hemmende konformative Änderung von Asp-194 auch in M-di- $\delta$ -CT möglich ist. Eine nähere Untersuchung des dreidimensionalen Modells unterstützt den Zweifel, ob der Imidoester überhaupt Ile-16 erreichen kann, da es sich tief unter der Oberfläche des Moleküls befindet<sup>13</sup>. Dagegen sitzt Met-192 an der Oberfläche; es spielt eine Rolle bei der Substratbindung und sollte theoretisch die Möglichkeit für Bildung von Thioimidoestern mit dem Reagenz haben. Am Modell konnte gezeigt werden, daß die Reaktion sterisch möglich ist, und eine Kombination von Elektrophorese und Autoradiographie zeigte, daß die Ladung von M-di- $\delta$ -CT positiver ist als die von CT. Außerdem waren die Kristalle von M-di- $\delta$ -CT und die von CT isomorph. Da Met-192 sich in der Nähe der zweifachen Symmetrieachse befindet, und zwar ungefähr in einem Abstand von Met-192 im Nachbarmolekül, der einer Malonsäurebrücke entspricht, unterstützt die beobachtete Isomorphie die Hypothese, daß Met-192 modifiziert worden ist. Die  $^{14}C$ -Daten deuten an, daß die Brücke aus zwei parallelen Malonsäuremolekeln besteht. Eine solche Doppelbrücke ist auch sterisch möglich und sollte 8 positive Ladungen (4 auf N, 2 auf jedem S) tragen. Nach Hydrolyse der Peptidbindungen von M-di- $\delta$ -CT wurde das Hydrolysat der Dünnschichtchromatographie unterworfen. Zwei Substanzen, die sich wie Methionin färbten, wurden gefunden. Diejenige, die im polaren Laufmittel den größeren  $R_f$ -Wert besaß, zeigte mit Nitroprussid die für Amidine charakteristische Farbe.

Zur Feststellung der Reaktionstelle wurden die Disulfidbrücken von  $^{14}C$ -M-di- $\delta$ -CT durch Dithiothreitol reduziert und durch Iodoacetamid alkylisiert. Dann wurde die A-Kette (13 Aminosäuren) durch Dialyse entfernt, und die esterolytische Aktivität vor tryptischer Hydrolyse des zurückgebliebenen Peptids wurde kontrolliert. Sie war doppelt so groß wie die von M-di- $\delta$ -CT, zeigte aber qualitativ die gleiche Substratabhängigkeit wie die von M-di- $\delta$ -CT. Dieses Ergebnis muß bis zur näheren Untersuchung als vorläufig betrachtet werden. Die molekularen Größen der Teilpeptide wurden durch Gelfiltrierung in 8-M Harnstoff bestimmt. Sie entsprachen der Erwartung.

Obwohl die Strukturanalyse noch nicht beendet ist, wird folgende Arbeitshypothese aufgestellt:

Chymotrypsin wird sowohl durch Asp-194 als auch durch Met-192 gehemmt. Die erste der beiden Seitenketten wirkt wie ein elektromechanischer, bipolarer Schalter zwischen den positiven Ladungen von Ile-16 und His-57 (bei  $pH < 7-8$ ). Die Hemmung durch Met-192 ähnelt derjenigen eines mechani-

schen Riegels, der bei M-di- $\delta$ -CT aus der aktiven Stelle gezogen ist.

Wir hoffen, daß es durch ähnliche Versuche möglich wird, die katalytischen Effekte getrennt zu untersuchen und Enzymderivate von erhöhter Aktivität und schärferer Spezifität herzustellen.

Autoreferat

## Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

5. November 1970

G. MÖLLER (DuPont Fotowerke Adox, Frankfurt am Main),  
*Korngrößenbestimmung von Silberhalogenid-Kristalliten durch elektrochemische Reduktion*

Es ist bekannt, daß praktisch alle sensitometrischen Eigenschaften von Photoemulsionen in starkem Maße von der Korngrößenverteilung des Silberhalogenids abhängen. Die in kommerziellen Emulsionen normalerweise vorkommenden Korngrößen liegen in dem meßtechnisch schwierigen Bereich zwischen etwa 0,03 und 3  $\mu$ . Bisher gab es kein Verfahren, das die Korngrößenverteilung sowohl genau als auch schnell zu ermitteln erlaubte; am verbreitetsten ist immer noch das Ausmessen von Mikrophotos der Körner.

Das vom Verfasser entwickelte Verfahren beruht darauf, die auf eine geeignete Unterlage als sehr verdünnte Einkornschicht aufgetragenen Körner (mit jeweils mehreren Korndurchmessern Abstand zwischen zwei benachbarten Körnern) unter einer Elektrolytlösung an eine dünne Platinelektrode heranzuführen, an der sie durch einen von außen zugeführten Strom zu metallischem Silber reduziert werden. Die dabei für jedes einzelne Korn verbrauchte Strommenge, die dem Kornvolumen proportional ist, wird gemessen; sie beträgt  $96500 \cdot v/V$  Coulomb ( $v$  = Volumen des Korns,  $V$  = Molvolumen des Silberhalogenids), z. B. verbraucht 1  $\mu^3$  AgBr  $3,3 \cdot 10^{-9}$  Coulomb. Die Reduktion eines Korns von 1,5  $\mu$  dauert bei der angelegten Spannung von 1 V im Mittel etwa 10 Millisekunden; die Zeit wächst mit zunehmender Korngröße und mit sinkender Spannung.

In der praktischen Ausführung besteht die Elektrode aus der Stirnfläche eines 10  $\mu$  dicken, in Glas eingeschmolzenen Platindrahtes. Die Silberhalogenidkörner sind auf eine Barytpapierunterlage aufgebracht, die sich auf einem Drehtisch von etwa 5 cm Durchmesser mit etwa 2 U/h unter der Elektrode bewegt, die durch ihr eigenes Gewicht auf der Unterlage aufliegt. Die Gegenelektrode besteht aus einem Silberdraht, der in den die Unterlage bedeckenden Elektrolyten (2 % Natriumcarbonatlösung) eintaucht.

Zur Messung der Stromstöße wird der Strom zunächst verstärkt, für die Dauer der Reduktion eines Korns integriert und weiter verstärkt. Nach der Größe sortiert wird jeder Stromimpuls dann in einem von zwanzig Zählwerken gezählt, die den Korndurchmessern von 0,2 bis 2,0  $\mu$  (als Kugeln berechnet), in 0,1  $\mu$  Abstand abgestuft, entsprechen. Das Gerät wurde durch definierte Stromstöße, die verschiedene Korngrößen simulieren, geeicht.

Wenn die Elektrode kein Korn berührt, fließt nur ein sehr schwacher Strom, der von elektrolytischen Nebenreaktionen, besonders der Reduktion von Luftsauerstoff zu Peroxyd, erzeugt wird. Wegen der Bewegung der Elektrode auf der Unterlage sind die entstehenden Ströme inkonstant, daher wird durch besondere Maßnahmen in dem Auswertegerät der Nullpunkt konstant gehalten. Eine andere Möglichkeit besteht im Ausschluß von Sauerstoff etwa durch einen sulfithaltigen Elektrolyten; in diesem Fall müssen die Körner aber gegen Auflösung geschützt werden, z.B. durch Zusatz von 2-Mercaptobenzimidazol bei der Präparation, das eine undurchdringliche Hülle um das Korn legt, ohne die elektrochemische Reduktion

<sup>15</sup> M.J. HUNTER und M.L. LUDWIG, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 3491.

zu behindern. Durch die gleiche Maßnahme läßt sich auch eine Anlösung der Körner bei der Präparation der Proben verhindern.

Die Meßgeschwindigkeit wird dadurch begrenzt, daß bei zu schneller Messung zu häufig mehrere Körner praktisch gleichzeitig reduziert und dann als ein einziges großes Korn gemessen werden. Wenn die Körner auf der Unterlage statistisch verteilt sind, wird dieser Fehler aber erst ab etwa 120 Körner/Minute Meßgeschwindigkeit störend. Der gleiche Fehler entsteht, wenn viele Körner von vornherein aneinander haften, darum ist eine sehr sorgfältige Präparation der Proben erforderlich.

Der Vergleich der Verteilungskurven mit auf mikrophotographischem Wege erhaltenen zeigt bei Emulsionen mit annähernd kugelförmigen Körnern (Ammoniakemulsionen) befriedigende Übereinstimmung.

Der Autor hält eine Erweiterung des Meßbereichs des Gerätes nach unten, bis zu etwa  $0,04 \mu$  Korndurchmesser, für durchführbar.

Autoreferat

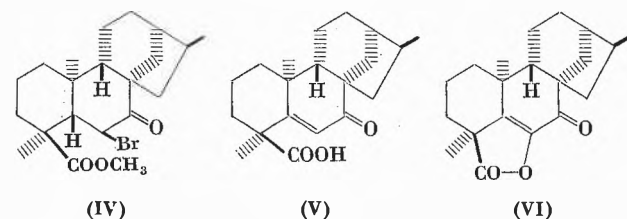
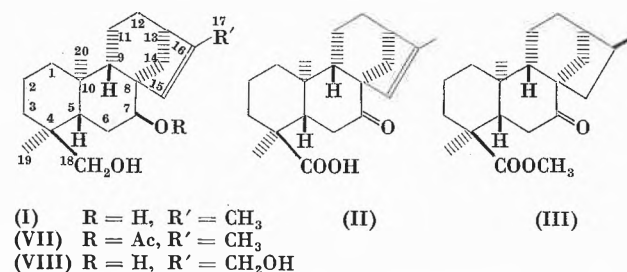
## Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

10. November 1970

FRANCO PIOZZI (Institute of Organic Chemistry, University of Palermo, Italy), *Tetracyclic diterpenoids related to (–)-kaurene*

The work presented here is concerned with diterpenes extracted from *Sideritis sicula* and from *Espeletia grandiflora*.

*Sideritis sicula* UCRIA (fam. Labiatae) is an herbaceous shrub growing on the mountains of Sicily. The aerial part, and specially the flowers, contains five diterpenes not known before. *Sideridiol*  $C_{20}H_{32}O_2$  (I) has a primary and a secondary hydroxy function and a trisubstituted double bond; selenium dehydrogenation gives a mixture of hydrocarbons including pimarathrene and retene; chemical and spectroscopic evidences support a tetracyclic (–)-kaur-15-ene skeleton with an equatorial  $18\beta$ - $CH_2OH$  and an axial secondary OH. Oxidation of sideridiol to the unsaturated ketoacid (II) and Huang Minlon reduction give the known (–)-kaur-15-en-18-oic acid. The secondary hydroxy group is allocated position  $7\beta$ , on the basis of many results:  $\delta$  values for H-15 in the NMR spectra of derivatives having C-7 as  $CHOH$ ,  $CHOAc$ ,  $CO$ ,  $CH_2$ ; ORD and CD curves of the corresponding saturated ketoester (III); exchange of two hydrogen atoms with deuterium in (III); lack of downfields shift for H-13 in the NMR spectra when passing from (I) to (II); stereospecific reduction of (II) to a  $7\alpha$ -OH derivative with  $NaBH_4$ ; bromination of (III) to (IV) and transformation of the latter into the  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketoacid (V) and the



$\beta,\gamma$ -unsaturated  $\gamma$ -lactone (VI) by treatment with base. The configuration of (IV) is determined as  $6\beta$ -Br with half-boat conformation of ring B on the basis of spectroscopic results and nuclear Overhauser effect. Thus structure (I) is confirmed for sideridiol<sup>1,2</sup>.

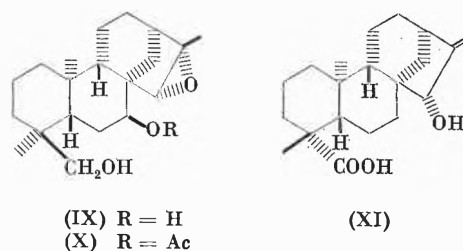
The second diterpene, *siderol*  $C_{22}H_{34}O_3$ , affords sideridiol by hydrolysis; it is the monoacetyl derivative (VII) of sideridiol, as proved by the downfield shift of  $7\alpha$ -H in the NMR spectrum<sup>1</sup>.

The third diterpene, *sideritriol*  $C_{20}H_{32}O_3$ , has the structure (VIII) with an allylic hydroxy group on C-17; it has been synthesized by N-bromo-succinimide bromination of sideridiol at C-17 and substitution of bromine by alkali<sup>3</sup>.

The fourth diterpene, *sideroxol*  $C_{20}H_{32}O_3$ , has no double bond but contains an epoxy ring: it has the structure (IX) of  $15\alpha, 16\alpha$ -epoxy derivative of sideridiol and has been prepared from (I) by oxidation with perbenzoic acid<sup>4</sup>.

The last diterpene, *epoxysiderol*  $C_{22}H_{34}O_4$ , has the structure (X) and has been synthesized by perbenzoic acid oxidation of siderol<sup>5</sup>.

These diterpenes show features, as hydroxy group on C-7 and epoxy ring  $15\alpha, 16\alpha$ , that are novel in the series of (–)-kaur-15-ene.



*Espeletia grandiflora* HUMB. et BONPL. (fam. Compositae) grows on the Columbian Andes at 3500 to 4000 m.s.l.; the resin secreted by the bark and the trunk itself contain some diterpenes. The main products of the acidic fraction are novel. *Grandiflorolic acid*  $C_{20}H_{30}O_3$  has a (–)-kaur-16-ene backbone with an axial  $19\alpha$ - $COOH$  and a  $15\alpha$ -OH groups, as it results from chemical and spectroscopic evidence: it has been correlated with a known product by transformation into 15-keto-(–)-kaur-16-en-19-oic acid and therefore structure (XI)<sup>6</sup> is attributed to it. *Grandiflorenic acid*  $C_{20}H_{28}O_3$  has the unusual feature of a trisubstituted, endocyclic double bond in the (–)-kaur-16-ene skeleton; tetrahydrograndiflorenic acid is identical with the known  $16\beta$ -(–)-kauran-19-oic acid, thus leaving only the alternatives  $\Delta_{5,6}$  or  $\Delta_{9,11}$  for the allocation of the trisubstituted double bond, as previously reported<sup>7</sup>. Measurements of  $pK_{MC}$ s and of chemical shift for  $4\beta$ - $CH_3$  and  $10\alpha$ - $CH_3$  in grandiflorenic, dihydrograndiflorenic and tetrahydrograndiflorenic acid support the  $\Delta_{9,11}$  structure; hydroboration-oxidation of dihydrograndiflorenic acid gives a mixture of the diols (XII) and (XIII), whose structures are demonstrated by NMR spectra and by oxidation to the ketoacids (XIV) and (XV): (XIV) is easily epimerized by base to (XV). Thus grandiflorenic acid has the structure (XVI)<sup>8</sup>, al-

<sup>1</sup> F. PIOZZI, P. VENTURELLA, A. BELLINO and R. MONDELLI, *Tetrahedron* 24 (1968) 4073.

<sup>2</sup> F. PIOZZI and coworkers, under press.

<sup>3</sup> F. PIOZZI, P. VENTURELLA, A. BELLINO and A. SELVA, *Gazz. Chim. Ital.* 99 (1969) 582.

<sup>4</sup> F. PIOZZI, P. VENTURELLA, A. BELLINO and R. MONDELLI, *Ric. Sci.* 38 (1968) 462.

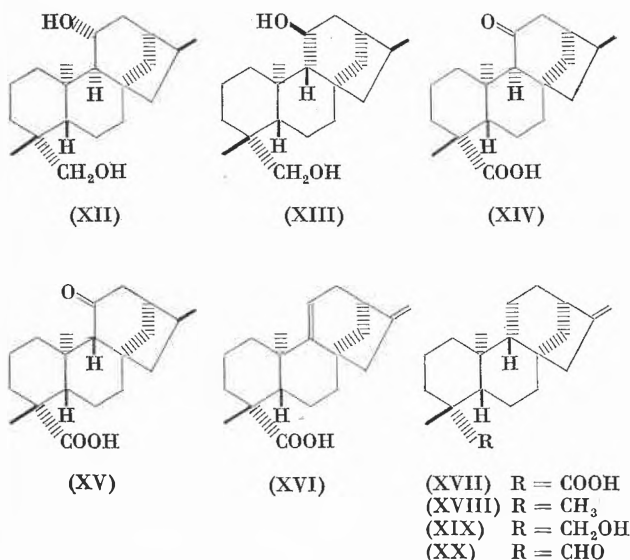
<sup>5</sup> F. PIOZZI and coworkers, under press.

<sup>6</sup> F. PIOZZI, V. SPRIO, S. PASSANNANTI and R. MONDELLI, *Gazz. Chim. Ital.* 98 (1968) 907.

<sup>7</sup> F. PIOZZI and coworkers, 5th IUPAC Symposium on the Chemistry of Natural Products, London, July 1968.

<sup>8</sup> F. PIOZZI and coworkers, under press.

ready suggested by BRIESKORN<sup>9</sup> on the basis of different results.



The acidic fraction contains also the known (–)-*kaur-16-en-19-oic acid* (XVII)<sup>10</sup>. In the neutral fraction of the extract three other diterpenes are present<sup>10</sup>: the well known (–)-*kaur-16-ene* (XVIII), (–)-*kaur-16-en-19-ol* (XIX) and (–)-*kaur-16-en-19-al* (XX). (XIX) and (XX) had never been isolated previously as natural product, but (XIX) had been prepared by reduction of the acid (XVII). The co-occurrence of the last four products in the same plant is novel.

<sup>9</sup> C. H. BRIESKORN and E. PÖHLMANN, *Chem. Ber.* 102 (1969) 2621.

<sup>10</sup> F. PROZZI and coworkers, under press.

Summarized by the author

## Chemische Gesellschaft Zürich

16. Dezember 1970

Prof. H. G. ZACHAU (Institut für Physiologische Chemie und Physikalische Biochemie der Universität München), *Struktur-Funktions-Zusammenhänge bei Transfer-Ribonukleinsäuren*

Nach einem kurzen Überblick<sup>1</sup> über die Chemie und Biochemie der Transfer-Ribonukleinsäuren (tRNAs) wurden die Ergebnisse unserer Arbeitsgruppe aus der letzten Zeit diskutiert. Die Arbeiten beschäftigen sich mit der Raumstruktur der tRNAs und mit den strukturellen Ursachen der spezifischen Wechselwirkungen zwischen tRNAs und Enzymen. Es wurde über chemische Modifizierung der seltenen Nukleotide in tRNA<sup>2,3</sup> gesprochen. Untersuchungen über tRNA-Fragmente und deren Interaktionen stehen im Mittelpunkt unseres Interesses<sup>4-8</sup>. Kombinationen von Fragmenten aus verschiedenen tRNAs werden von CCA-Pyrophosphorylase erkannt und beladen<sup>9</sup>. Abschließend wurden erste Versuche erwähnt, die Kinetik von Synthetase-tRNA-Wechselwirkungen mit Fluoreszenz-Temperatursprung- und stopped-flow-Methoden zu untersuchen<sup>10</sup>.

<sup>1</sup> H. G. ZACHAU, *Angew. Chem.* 81 (1969) 645, intern. Ed. 8 (1969) 711.

<sup>2</sup> T. IGO-KEMENES und H. G. ZACHAU, *Europ. J. Biochem.* 10 (1969) 549.

<sup>3</sup> T. IGO-KEMENES und H. G. ZACHAU, *Europ. J. Biochem.*, im Druck.

<sup>4</sup> R. THIEBE und H. G. ZACHAU, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 36 (1969) 1024.

<sup>5</sup> K. HARBERS, R. THIEBE und H. G. ZACHAU, unveröffentlicht.

<sup>6</sup> R. RÖMER, D. RIESNER, G. MAASS, W. WINTERMEYER, R. THIEBE und H. G. ZACHAU, *FEBS Letters* 5 (1969) 15.

<sup>7</sup> W. WINTERMEYER, R. THIEBE, H. G. ZACHAU, D. RIESNER, R. RÖMER und G. MAASS, *FEBS Letters* 5 (1969) 23.

<sup>8</sup> W. WINTERMEYER und H. G. ZACHAU, *FEBS Letters* 11 (1970) 160.

<sup>9</sup> H. OVERATH, F. FITTLER, K. HARBERS, R. THIEBE und H. G. ZACHAU, *FEBS Letters*, 11 (1970) 289.

<sup>10</sup> R. RIGLER, E. CRONVALL, R. HIRSCH, U. PACHMANN und H. G. ZACHAU, *FEBS Letters* 11 (1970) 320.

Autoreferat

## Chronik

### Professor Dr. Emile Cherbuliez 80-jährig

Am 22. Januar 1971 feiert Prof. Dr. EMILE CHERBULIEZ seinen 80. Geburtstag. Von 1952 bis vor wenigen Jahren Ordinarius für organische und pharmazeutische Chemie an der Universität Genf, erwarb sich der Jubilar insbesondere auch hohe Verdienste durch sein Wirken in zahlreichen wissenschaftlichen Gremien und als Redaktor der *Helvetica Chimica Acta*. Eine ausführliche Würdigung erschien im Januarheft der *Chimia* 20 (1966) anlässlich seines 75. Geburtstages. Der Schweizerische Chemiker-Verband, dessen Ehrenmitglied Professor CHERBULIEZ ist, und die Redaktion der *Chimia*, deren Redaktionskommission er angehört, entbieten die besten Glückwünsche.

### Ehrungen

Die University of Surrey, Guildford (England), hat Prof. Dr. med. ETIENNE GRANDJEAN, Direktor des Instituts für Hygiene und Arbeitsphysiologie an der ETH Zürich, den Titel eines Ehrendoktors für seine hervorragenden Forschungsleistungen auf dem Gebiet der Ergonomie verliehen. Diese interdisziplinäre Wissenschaft befasst sich mit der Verbesserung der Arbeitsbedingungen des Menschen in der Industrie und ist erst in den letzten zwanzig Jahren aufgebaut worden. An dieser Entwicklung ist Professor GRANDJEAN mit über 300 Forschungsarbeiten wesentlich beteiligt. Sein Buch *Physiologische Arbeitsgestaltung* ist in fünf Sprachen übersetzt worden.

Das Institute of Electrical and Electronics Engineers, New York, hat zwei Dozenten der ETH Zürich den Titel eines Fellow verliehen: Dr. ERNST BAUMANN, Professor für technische Physik, für seine Beiträge zur Technologie und Herstellung von Halbleitern, und Dipl. Ing. Heinrich E. WEBER, Professor für Fernmeldetechnik, für seine Beiträge zur Theorie und Praxis der elektroakustischen Wandler und der Ingenieurausbildung.

*Gottlieb-Duttweiler-Preis für Ernährung*. Dieser Preis zur Förderung der Ernährungswissenschaften ist erstmals vergeben worden. Die mit 10 000 Franken dotierte Auszeichnung ging an FRITZ BRAMSTEDT, Professor für experimentelle Zahnheilkunde an der Universität Würzburg, für seine Arbeiten über den Zusammenhang zwischen Ernährung und Karies.

*Heinz-Karger-Preis 1970*. Der diesjährige Heinz-Karger-Preis, der zur Erinnerung an den bedeutenden Basler Verleger jährlich für eine hervorragende wissenschaftliche Arbeit verliehen wird, wurde für 1970 VANCE X. GLEDHILL und JOHN MATHEWS, Australien, zugesprochen, für ihre Arbeit *Computer Aided Diagnostics: A Learning Model*. Die Heinz-Karger-Gedächtnis-Stiftung schreibt weitere Preise aus. Für 1971: eine Originalarbeit zum Thema «Biochemische Aspekte der Immunologie»; für 1972: eine Originalarbeit zum Thema «Pulmonale Hypertension»; 1973: eine Originalarbeit zum Thema «Pathophysiologie des Purinstoffwechsels beim Menschen».

*Prix Roussel*. Der im Jahre 1969 von der Société Pharmaceutique Roussel-Uclaf gegründete internationale Prix Roussel

in der Höhe von \$ 6000 (*Chimia* 23 [1969] 424) wurde dieses Jahr erstmals vergeben. Erster Preisträger ist Professor W.S. JOHNSON. Er erhielt den Preis für seine Arbeit über *Non-enzymatic biogenetic-like steroid synthesis*. Die nächste Preisverleihung findet 1972 statt und berücksichtigt Arbeiten aus dem Gebiet der Steroidchemie, die zwischen dem 1. Januar 1970 und dem 31. Dezember 1971 publiziert wurden. Kandidaturen können bis zum 1. März 1972 angemeldet werden. Auskunft erteilt der Sekretär der Jury, Professor J. MATHIEU, Centre de Recherches Roussel-Uclaf, F-93 Romainville (France).

**Universität Bern.** Die Erziehungsdirektion des Kantons Bern hat Dr. W. MEHL, Genf, die *venia legendi* als Privatdozent für spezielle Kapitel der Elektrochemie erteilt (Umhabilitation von der Technischen Hochschule München).

**Universität Genf.** Ein neues, für die Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Genf bestimmtes Gebäude konnte kürzlich seiner Bestimmung übergeben werden. Es kostete rund 21 Millionen Franken und umfaßt Laboratorien für Chemie, Molekularbiologie, Pharmazeutik und Pathologie.

**Universität Lausanne.** Dr. BERNHARD HIRT wurde zum außerordentlichen Professor für Biophysik ernannt.

**Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.** Der Bundesrat hat Dr. JÜRGEN H. TRÜB, dipl. chem., Dozent an der Universität Göttingen, auf den 1. Januar 1971 zum ordentlichen Professor für physikalische Chemie gewählt.

**Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.** Privatdozent Dr. sc. techn. KURT SCHAFFNER, Oberassistent am Laboratorium für organische Chemie, wurde zum Titularprofessor ernannt. – Dr. sc. math. JÜRGEN T. MARTI, dipl. Physiker ETH, bisher Gastprofessor an der ETH Lausanne, wurde zum Extraordinarius für angewandte Mathematik gewählt. – Dr. MAX WEIBEL, bisher Assistenzprofessor für Geochemie, wurde zum außerordentlichen Professor für dieses Lehrgebiet befördert.

**Koordination zwischen ETH und Universität Zürich.** Am 11. Dezember 1970 wurde ein neues Gebäude der Außenstation Höggerberg eingeweiht, welches das Institut für Molekularbiologie und Biophysik der ETH und das Institut für Molekularbiologie der Universität Zürich beherbergt. Im Sinne einer Arbeitsteilung hat man sich so geeinigt, daß das ETH-Institut in der Hauptsache auf den Gebieten der Proteine und der biophysikalischen Methodik tätig ist, und zwar derzeit unter besonderer Berücksichtigung der Strukturfunktionszusammenhänge und Wirkungsmechanismen der Polypeptide und Proteine, während das Institut der Universität unter der Leitung von Professor C. WEISSMANN die Nukleinsäuren in Richtung

einer biochemischen Genetik und Probleme der tumorerzeugenden Viren bearbeitet. Die Umschreibung der Aufgaben des ETH-Instituts lautet «Interdisziplinäre Forschung und Forschungsausbildung in Molekularbiologie und Biophysik». Es sollen der Volkswirtschaft nicht eine neue Spezies von «Molekularbiologen» angeboten werden, sondern ausgebildete Biologen, Physiker, Chemiker und Mediziner mit interdisziplinärer Forschungserfahrung (deshalb keine Diplom-, sondern nur Nachdiplom- und Nachdoktoratausbildung).

**Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie.** Die Generalversammlung der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie hat Dr. Y. DUNANT, Delegierter des Verwaltungsrates der Sandoz AG, Basel, zum neuen Präsidenten der Gesellschaft gewählt. Dr. DUNANT tritt die Nachfolge des langjährigen Vorsitzenden, Generaldirektor E. JUNOD, an, der im vergangenen September an die Spitze des Schweizerischen Handels- und Industrie-Vereins berufen wurde und deshalb sein Präsidialmandat bei der SGCI zur Verfügung gestellt hat.

**Sandoz AG.** Der Verwaltungsrat der Sandoz AG hat auf den 1. Januar 1971 J. PETER CHRISTEN und Dr. AUGUSTO ZOCCA zu Mitgliedern des Direktionskomitees ernannt.

† **Professor Ernst Baldinger.** In Basel starb kurz vor seinem 60. Geburtstag Professor ERNST BALDINGER, Vorsteher der Abteilung für Angewandte Physik an der Universität Basel. Professor BALDINGER wurde 1948 zum außerordentlichen Professor und 1952 zum Ordinarius am Physikalischen Institut der Universität Basel ernannt. Er war Herausgeber der *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik* und Verfasser zahlreicher Studien auf den Gebieten der Kernphysik, der Transistoren und der elektronischen Meßgeräte.

**50 Jahre Müller & Krempel AG, Bülach.** Ende November 1970 konnte die Firma Müller & Krempel AG das Jubiläum ihres 50-jährigen Bestehens feiern. Die Firma geht zurück auf LUKAS KREMPEL, der im Jahre 1920 in Zürich eine Firma für Hohlglaswaren, Bedarfsartikel für Chemie, Pharmazie und Laboratorien gründete. Seit 1959 ist die Müller & Krempel AG im Besitz der Verrerie de St-Prex, zu der auch die Glashütte Bülach gehört. Nachdem im vergangenen Herbst die St-Prex-Vetropack-Holding S.A. das Aktienkapital der Berner Firma C. Kirchner AG, Handelshaus für Laborbedarf und Glasbläserei, übernommen hat, ist nun Müller & Krempel AG daran, diese Firma in ihre Konzeption zu integrieren. Müller & Krempel AG ist heute das bedeutendste Handelshaus der Schweiz für Flacconage, Glas und Apparate für Laboratorien.

## Informationen

### Vorträge

**Basler Chemische Gesellschaft.** 28. Januar: Prof. Dr. K.-D. GUNDERMANN (Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Clausthal), Konstitution und Mechanismus bei der Chemilumineszenz zyklischer Diacylhydrazide. – 4. Februar: Prof. Dr. H. WENDT (Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Darmstadt), Kinetik der Bildung und des Zerfalls von Isopolybasen. – 18. Februar: Prof. Dr. U. SCHINDEWOLF (Institut für Kernverfahrenstechnik der Technischen Hochschule Karlsruhe), Physikalische und chemische Eigenschaften solvatisierter Elektronen (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

**Berner Chemische Gesellschaft.** 29. Januar: Prof. Dr. K. BERNAUER (Institut de Chimie, Université de Neuchâtel), Stereospezifische Reaktionen an Metallkomplexen. – 19. Februar: Prof. Dr. V. PRELOG (Institut für Organische Chemie der ETH, Zürich), Thema noch offen (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des anorganischen Institutes der Universität).

**Chemische Gesellschaft Freiburg.** 2. Februar: Prof. Dr. V. PRELOG (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), Über 9,9'-Spirobifluoren-Derivate und ihre absolute Konfiguration. – 9. März: Prof. Dr. H. H. GÜNTHER (Laboratorium für physikalische Chemie der ETH Zürich), Redoxreaktionen von Übergangsmetallionen in dotiertem Saphir (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Institutes der Universität).

**Chemische Gesellschaft Zürich.** 20. Januar: Prof. Dr. L. M. VENANZI (Department of Chemistry, State University of New York, Albany, N.Y. 12203, USA), Nuclear Magnetic Resonance Studies of Coordination Compounds (18.15 Uhr im Hörsaal D2 des Chemiegebäudes der ETH).

**Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie.** 27. Januar: Prof. Dr. K. HAFNER (Technische Hochschule Darmstadt), Structure and Reactivity of Polycyclic Cross-Conjugated Electron Systems. – 10. Februar: Dr. G. GEIER (Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Zürich), Some



Applications of the Temperature Jump Method in Coordination Chemistry (17 h. 30 à l'Auditoire XII, Ecole de Chimie de l'Université).

*Photographisches Kolloquium der ETH Zürich.* 21. Januar: I. TOMKA dipl. Chem. (Ciba Photochemie AG, Freiburg), Zusammensetzung, Struktur und physikalische Eigenschaften photographischer Gelatine. – 4. Februar: J. KARRER, dipl. Naturw. (Photographisches Institut der ETH Zürich), Die Induktionsperiode der photographischen Entwicklung. – 18. Februar: Prof. Dr. H. NASSENSTEIN (Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen), Interferenz, Beugung und Holographie mit Oberflächenwellen (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

*Messekalender der Schweizer Mustermesse Basel für 1971.* 13. bis 21. Februar: 6. Baumaschinenmesse vsbm. – 9. bis 13. März: INEL-Medex 71, 5. Internationale Fachmesse für industrielle Elektronik, 1. Internationale Fachmesse und Fachtagungen für medizinische Elektronik und Bio-Engineering. – 17. bis 27. April: 55. Schweizer Mustermesse. – 8. bis 12. Juni: Pro Aqua – Pro Vita 71, 5. Internationale Fachmesse für Umwelttechnik, Wasser, Abwasser, Müll, Luft, Lärm. – 24. bis 29. Juni: Art 71, 2. Internationale Kunstmesse. – 13. bis 18. September: ILMAC 71, 5. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie. – 24. September bis 2. Oktober: Holz 71, Fachmesse für die Holzbearbeitung. – 1. bis 5. Oktober: Ipharmex 71, Internationale Apotheker-Fachmesse. – 17. bis 23. November: ICEHO 71, 4. Internationale Fachmesse für Gemeinschaftsverpflegung, Hotellerie, Gastgewerbe, Bäderbau. – Außerdem findet vom 10. bis 30. Juni im Rundhofbau eine russische Industrie-Ausstellung mit Exportgütern der UdSSR statt.

*EUCHEM-Konferenz «Organische Chemie des Phosphors und der schwereren Elemente der Gruppe Va».* In der Zeit vom 29. März bis 3. April 1971 findet auf Schloß Elmau bei Mittenwald (Deutschland) eine EUCHEM-Konferenz über «Organische Chemie des Phosphors und der schwereren Elemente der Gruppe Va» statt. Chairman ist Professor HORNER, Mainz. Folgende Unterthemen werden behandelt: 1. Synthese organischer Phosphorverbindungen aus elementarem Phosphor. – 2. Phosphor- und Arsenorganische Verbindungen als Hilfsmittel für die organische Synthese. – 3. Stereochemie vier-, fünf- und sechsbinderiger Phosphor- und Arsenverbindungen. – 4. Stereochemische Faktoren und Kinetik der Reaktionen am Phosphor. – 5. Aromatische Systeme unter Beteiligung des Phosphors bzw. des Arsens. – 6.  $\pi$ - und  $\sigma$ -Wechselwirkungen in Phosphorverbindungen. Die Veranstaltung wird von der Gesellschaft Deutscher Chemiker organisiert. Vorläufige Anmeldeunterlagen können bei Dr. W. FRITSCH, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Postfach 119075, D-6000 Frankfurt am Main, angefordert werden.

*13. Deutsche Kunststofftagung.* Das Vortragsprogramm dieser Veranstaltung, die am 23. und 24. März 1971 in Mainz stattfindet, umfaßt vier Themenkreise und ist ganz auf aktuelle, praxisnahe Probleme zugeschnitten. In 13 Übersichtsreferaten, die im Gegensatz zu früheren Tagungen von Expertenteams aller wichtigen zum Thema gehörenden Sachbereiche erarbeitet werden, wird ein Überblick über die Fortschritte der Kunststofftechnologie, die Anwendungsmöglichkeiten von Tafeln, Folien, Formteilen und Schaumkunststoffen sowie über Fragen des wirtschaftlichen Konstruierens und Fertigungs gegeben. Im Rahmen der Tagung findet wiederum eine Fachbuchausstellung statt. Am Vorabend der Tagung wird Professor HOLSTE, Vorstandsmitglied der Volkswagenwerke, über «Werkstoffe im Automobil – heute und morgen» sprechen. Auskunft erteilt die Arbeitsgemeinschaft Deutsche Kunststoff-Industrie, Blittersdorfplatz 37, D-6 Frankfurt am Main.

*Adhesives, Sealants and Surface Coatings Industries.* The International Business Contact Club i.b./c.c. organisiert am

24./25. März 1971 in Brüssel ein internationales Symposium zum Thema «World Future (1970–1980), Technical and Commercial Developments of the Adhesives, Sealants and Surface Coatings Industries». Auskunft erteilt i.b./c.c., Administration, Avenue Nouvelle 65, B-1820 Strombeek (Belgien).

*International Engineering and Marine Exhibition.* Unter der Bezeichnung «Engineering 71» wird die International Engineering and Marine Exhibition, die vom 21. bis 29. April 1971 in London stattfinden wird, gleichzeitig auch eine «International Welding and Metal Fabrication Exhibition» einschließen. Beide Veranstaltungen werden organisiert von Trade Fairs Ltd., Commonwealth House, New Oxford Street, London WC1A 1PB, wo auch nähere Auskunft erhältlich ist.

*2. Internationales Symposium für Klinische Pharmakologie.* Vom 18. bis 21. März 1971 findet in Prag das 2. Internationale Symposium für Klinische Pharmakologie statt. Hauptthemen sind: Ethische und juristische Grundlagen der Klinischen Pharmakologie; Klinische Pharmakologie der Entzündung; Grundzüge der Pharmakokinetik. Auskunft erteilt das Geschäftsführende Sekretariat der Internationalen Symposien für Klinische Pharmakologie, Postfach 345, D-84 Regensburg 1 (Deutschland).

*9<sup>e</sup> Salon International de la Chimie.* Gleichzeitig mit dieser Ausstellung, die vom 19. bis 24. April 1971 im Palais du C.N.I.T. in Paris/Puteaux stattfindet, veranstaltet die Gesellschaft für Industrielle Chemie, ein im Jahre 1918 gegründeter internationaler Kulturverband, mehrere wissenschaftliche und technische Tagungen unter dem Titel «Internationale Konferenz der Chemischen Industrie». Auskunft erteilt das Commissariat Général du Salon de la Chimie, 80, route Saint-Cloud, F-92 Rueil-Malmaison (France).

*4. Genfer Konferenz «Atome für den Frieden».* Vom 6. bis 16. September 1971 findet in Genf die 4. Konferenz und Ausstellung «Atome für den Frieden» statt. Auskunft erteilt die Abteilung für Wissenschaft und Forschung, Könizstraße 74, 3000 Bern (Tel. 031 615791).

*70. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für physikalische Chemie.* Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie wird ihre 70. Hauptversammlung vom 20. bis 23. Mai 1971 in Hannover durchführen. Hauptthema ist die «Oberflächenstruktur fester Stoffe und Adsorption aus der Gasphase». Anfragen für Auskunft und Anmeldung sind zu richten an die Geschäftsstelle der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40–42, D-6 Frankfurt am Main (Deutschland).

*6th International Symposium on Fluorine Chemistry.* The Chemical Society London veranstaltet in der Zeit vom 18. bis 23. Juli 1971 in Durham (England) das 6. Internationale Symposium über Fluorchemie. Auskunft erteilt Dr. JOHN GIBSON, The Chemical Society, Burlington House, London W1V 0BN. Anmeldung von Vorträgen bis spätestens 15. Februar bei Professor W.K.R. MUSGRAVE, Chemistry Department, Science Laboratories, South Road, Durham City (Großbritannien).

*International Symposium on Chemical Education 1971.* Die Universität São Paulo, die Brazilian Academy of Sciences und die IUPAC veranstalten gemeinsam ein Internationales Symposium über «Chemical Education». Es soll in der Zeit vom 30. August bis 3. September 1971 in São Paulo (Brasilien) durchgeführt werden. Auskunft erteilt E. GIESBRECHT, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Caixa Postal 8105, São Paulo (S.P., Brasilien).

*International Symposium on the Chemistry of Small Ring Compounds and Applications.* Die Société Chimique de Belgique veranstaltet vom 13. bis 16. September 1971 in Louvain (Belgien) dieses Symposium. Auskunft erteilt Dr. L. VAN SIMAEYS, Secretary of the International Symposium on the Chemistry of Small Ring Compounds and Applications, Société Chimique de Belgique, Louvain (Belgien).

*Interfinish 1972.* Unter dem Patronat der «International Union for Electrodeposition and Surface Finishing» und or-

ganisiert von der Schweizerischen Galvanotechnischen Gesellschaft findet vom 5. bis 9. September 1972 im Rahmen der Internationalen Fachmesse für Oberflächenbehandlung «Surface» in Basel der 8. Internationale Kongreß für Oberflächenbehandlung «Interfinish» statt. Er gilt gleichzeitig als Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion. Das Thema der Tagung wird lauten: Fortschritte der Oberflächenbehandlung mit besonderer Berücksichtigung der Korrosionsfestigkeit und anderer Eigenschaften von Schutzschichten. Autoren sind gebeten, Vorschläge für Vorträge über neue technische oder theoretische Aspekte im Rahmen des Kongreßthemas dem Organisationskomitee Interfinish, Postfach, 4000 Basel 21, zu unterbreiten.

*Proceedings of the International Symposium on Distillation, Brighton 1969.* Die Berichte zu diesem Symposium sind von The Institution of Chemical Engineers, London, herausgegeben worden. Der Band kostet £ 12 (plus 3 s für Porto und Verpackung). Für Mitglieder von Gesellschaften, die der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen angeschlossen sind, verringert sich der Preis des Buches auf £ 10 (plus 3 s für Porto und Verpackung). In diesem Falle sind Bestellungen direkt an The Institution of Chemical Engineers, 16 Belgrave Square, London S.W.1, unter Beilage der Geldanweisung zu richten.

**Gründung einer «Arbeitsgemeinschaft Halbleiter».** Die Deutsche Physikalische Gesellschaft mit ihrem Fachausschuß «Halbleiterphysik», die Fachgruppe «Festkörperchemie» der Gesellschaft Deutscher Chemiker und die Nachrichtentechnische Gesellschaft im VDE mit ihrem Fachausschuß «Halbleiter» sind übereingekommen, auf dem Halbleitergebiet zusammenzuarbeiten. Die genannten Gesellschaften bilden die Träger einer am 19. November 1970 in Frankfurt am Main gegründeten «Arbeitsgemeinschaft Halbleiter». Zweck und Ziele dieser neuen Arbeitsgemeinschaft sind die gemeinsame Pflege des Gebiets Halbleiterphysik, Halbleiterchemie, Halbleiterbauelemente und integrierte Schaltungen sowie die Vermittlung der Kenntnis dieses Gebietes an weitere Fachkreise. Die Aufgaben der Arbeitsgemeinschaft und ihrer Fachgruppen, die den beteiligten Fachgremien der Träger entsprechen, ist insbesondere die Durchführung von Tagungen und Diskussions-sitzungen. Nächste Tagungen der Arbeitsgemeinschaft: 22. bis 27. März 1971 in Münster (Westfalen): Tagung der Fachgruppe «Halbleiterphysik»; Auskunft bei Prof. Dr. O. MADELUNG, Mainzer Gasse 33, D-355 Marburg (Deutschland). – 30. März bis 2. April 1971 in München: Die beiden Fachgruppen «Halbleiterphysik» und «Bauelemente und integrierte Schaltungen»

beteiligen sich zusammen mit dem Institute of Electrical and Electronics Engineers und der European Physical Society an der «Europäischen Konferenz über Halbleiter-Bauelemente-Forschung» (Auskunft und Anmeldung bei Prof. Dr. W. HEY-WANG, Siemens Forschungsinstitut, Balanstraße 73, D-8 München 80). – 13. und 14. September 1971 in Karlsruhe: Vortragstagung der Fachgruppe «Festkörperchemie» im Rahmen der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker (Leiter: Prof. Dr. A. RABENAU, Aachen).

**Zusammenschluß der Ciba-Geigy in den USA.** Gleichzeitig mit der im Anschluß an die Generalversammlungen der Chemie-firmen Ciba und Geigy rechtskräftig gewordenen Fusion der beiden Basler Stammhäuser ist auch in den Vereinigten Staaten der Zusammenschluß der bestehenden Organisationen zur Ciba-Geigy Corporation erfolgt. Die Vereinigung der beiden mit Abstand bedeutendsten ausländischen Konzerngesellschaften hat sich dabei in der Form einer Absorption der amerikanischen Dachgesellschaft der Ciba durch das entsprechende Unternehmen von Geigy vollzogen, also in umgekehrter Richtung wie die Verschmelzung der Schweizer Mutterhäuser. Für die übrigen ausländischen Konzernmitglieder stehen die Vorbereitungen zur Fusion und Integration teilweise erst am Anfang. Die in den USA entstandene Ciba-Geigy Corporation mit Hauptsitz in Ardsley (New York) verfügt über Forschungseinrichtungen und Fabrikationsanlagen in zehn amerikanischen Bundesstaaten und zählt heute rund 8700 Mitarbeiter. Gemäß dem mit den Justizbehörden in Washington vereinbarten «Consent Decree» hat die neue Gesellschaft bereits das die Farbstoffe, die Textilhilfsmittel und die optischen Aufheller umfassende Geschäft der früheren Ciba Chemical & Dye Co. auf die neugegründete Intracolor Corporation in Fair Lawn übertragen, welche innerhalb von zwei Jahren an einen Dritten veräußert werden muß. Für die beiden andern von den Bestimmungen des «Consent Decree» betroffenen Geschäftsbereiche, Pharmazeutika und Agrarchemie, sind vorläufig je zwei Divisionen für die nach wie vor getrennten Produktgruppen von Ciba und Geigy verantwortlich. Über die Zusammenlegung der beiden Agrarchemiebereiche soll erst nach Erfüllung aller im «Consent Decree» enthaltenen Auflagen entschieden werden. Die im Pharmasektor auftauchenden Integrationsprobleme werden als wesentlich komplizierter bezeichnet, da das Geschäftsvolumen beider bisherigen Organisationen etwa gleich groß ist. Ein Entscheid über eine Vereinigung oder eine getrennte Weiterführung der Pharma-Division soll erst nach Ablauf der durch das «Consent Decree» eingeräumten Zweijahresfrist gefaßt werden.

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Bericht über die Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1970

Unsere Mitglieder sind über alles, was das Jubiläumsjahr an Veranstaltungen brachte, durch Veröffentlichungen in der *Chimia* hinlänglich orientiert, so daß wir uns damit begnügen können, in knapper Form auf die Hauptpunkte hinzuweisen.

#### Wintertagung und Generalversammlung 1970

Die Wintertagung fand anläßlich der Generalversammlung im Chemiegebäude der ETH statt. Sie war den Problemen der Chemieausbildung an Hochschulen, Techniken und Gymnasien gewidmet (siehe *Chimia* 24 [1970] 44). In fünf Referaten und einem Podiumsgespräch wurden die verschiedenen Gesichtspunkte beleuchtet. Man kann sich des Eindruckes nicht verschließen, daß das Problem recht schwierig zu lösen ist und daß es vielleicht an einer gut organisierten Koordination fehlt. Hoffentlich tragen die verschiedenen Anregungen Früchte. Der

SChV bemüht sich, immer wieder zur Lösung des Nachwuchsproblems beizutragen. Das Schweizer Fernsehen übertrug am Vorabend unserer Jubiläumsfeier (die übrigens auch in kurzen Abschnitten am Bildschirm erschien) im Rahmen der Antenne eine Sendung über der Chemieberuf in Form eines Interviews mit dem Präsidenten des SChV.

Die Generalversammlung brachte die Erledigung der üblichen Geschäfte (Protokoll siehe *Chimia* 24 [1970] 203). Die Ernennung von zwei Ehrenmitgliedern (Prof. Dr. E. CHERBULIEZ, Genf, und Dr. H. HAUSWIRTH, Direktor der Schweizer Mustermesse, Basel), die in die Kompetenz der Generalversammlung fällt, wurden erst an der Jubiläumstagung publik.

#### Das Symposium über Biopolymere

Vorgängig der Jubiläumsveranstaltung fand vom 26. bis 28. August 1970 im Institut für exakte Wissenschaften der Universität Bern das Symposium über Biopolymere statt (siehe *Chimia* 24 [1970] 228). Nachdem man vorerst einige Zweifel



hatte, fand sich schließlich doch eine stattliche Zahl von Interessenten ein, nicht zuletzt auch, weil der Verband Angehörigen der Lehranstalten kostenlos Teilnehmerkarten zur Verfügung stellte. Über die wissenschaftliche Ausbeute wird die *Chimia* noch berichten.

#### Die Jubiläumsveranstaltung

Nachdem die *Chimia* (24 [1970] 281) in einem geschichtlichen Abriß auf die Entwicklung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes hingewiesen hatte, feierte er in einer einfachen, aber gediegenen Form sein 50jähriges Bestehen. Programme siehe *Chimia* 24 (1970) 227. Die Redaktion der *Chimia* publizierte sodann in der *Chimia* 24 (1970) 348 einen Bericht, so daß hier auf diese Veröffentlichungen hingewiesen werden kann.

#### Auswärtiges

Als besonderes Ereignis ist die *Achema* 1970, das Europäische Treffen für Chemische Technik 1970, verbunden mit der 16. Ausstellungstagung für Chemisches Apparatewesen, vom 17. bis 24. Juni in Frankfurt zu erwähnen. Sowohl die Messe als auch die Vortragsreihen boten reichste Fülle an Instruktion. Entweder mußte man sich mit einem eher oberflächlichen Überblick begnügen oder aber versuchen, gezielt Spezielles herauszupflücken. Jedenfalls darf man sich der Auffassung anschließen, es handle sich um das wichtigste europäische Ereignis des Jahres 1970 auf dem Gebiet des Chemie-Ingenieur-Wesens. Der Schweizerische Chemiker-Verband als Mitglied der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen figurierte im Ehrenkomitee der *Achema* 1970.

#### «Chimia»

Die Redaktion berichtet wie folgt:

#### Statistik zum Jahrgang 24 (1970) für den Jahresbericht

|                                  |     |             |
|----------------------------------|-----|-------------|
| Seitenzahl                       | 464 | (1969: 524) |
| Artikel total                    | 59  | (88)        |
| Übersichtsartikel                | 25  | (34)        |
| Kurze Mitteilungen               | 34  | (53)        |
| Deutsche Beiträge                | 45  | (59)        |
| Französische Beiträge            | 6   | (9)         |
| Englische Beiträge               | 8   | (20)        |
| Im Ausland wohnende Autoren      | 21  | (32)        |
| Autoreferate von Einzelvorträgen | 35  | (18)        |
| Buchbesprechungen                | 104 | (156)       |

#### Tagungsberichte mit Autoreferaten:

- 3 Berichte der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft
- 1 Bericht der Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie
- 1 Bericht der Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker

Ein thematisch geschlossenes und stark beachtetes Heft stellte Nr. 7 dar, in welchem die fünf Vorträge zum Problem der Chemieausbildung zu finden sind, die anlässlich der Winter-tagung des Verbandes gehalten wurden.

Der Umfang des Jahrganges 1970 liegt um 60 Seiten unter dem des Vorjahres. Wenn man aber berücksichtigt, daß 1969 Nr. 12 ein sehr umfangreiches Festheft war, stellt man fest, daß der normale mittlere Heftumfang 1970 gleich geblieben ist. Tatsächlich wird es aber immer schwieriger, gerade bekannte und viel vortragende Forscher zur Ausarbeitung von Manuskripten für Übersichtsartikel zu veranlassen. Das ist bei der Überlastung dieser Autoren begreiflich, aber es ist auch bedauerlich, weil gute Revue-Artikel bei den Lesern sehr geschätzt werden, wie die starke Nachfrage nach Separata solcher Arbeiten zeigt. Die Redaktion würde es auch begrüßen, wenn besonders Schweizer Autoren noch mehr von der Möglichkeit Gebrauch machen wollten, neue Forschungsergebnisse in Form kurzer Mitteilungen in der *Chimia* äußerst rasch gedruckt zu sehen

(*Chimia* steht bei allen großen Referierorganen auf der Liste der bearbeiteten Zeitschriften).

#### Arbeitsmarktlage und Nachwuchsfragen

Unser Sekretariat äußert sich zu diesem Thema wie folgt:

«Für die Chemiker in der Schweiz ist die Arbeitsmarktlage, wie nicht anders zu erwarten war, unverändert günstig geblieben. Für die Volkswirtschaft der Schweiz hat sich jedoch der seit Jahren anhaltende Chemikermangel zu einem Problem entwickelt, welches nicht nur die Industrie, sondern auch die Behörden, die Hochschulen und Techniken zunehmend beschäftigt.

Übereinstimmend besteht offensichtlich die Ansicht, daß sich das Problem auf die Dauer wirksam nur durch eine planmäßige Förderung des Interesses am Chemikerberuf beim schweizerischen Nachwuchs und möglicherweise auch noch durch Reformen im Chemiestudium lösen läßt.

Die Bestrebungen des SChV sind oben erwähnt.

Wie eine in der *Chemischen Rundschau* vom 7. Oktober 1970 veröffentlichte Stellungnahme der Studiengruppe der Abteilung IV (Chemie) der ETH zum Bericht von Dr. A. KREBSER («Chemiker in der Schweiz – Angebot und Nachfrage») zeigt, sind gegenüber verschiedenen vorgeschlagenen Maßnahmen auch Bedenken und Einwendungen erhoben worden.

Ob und wann die im Gange befindliche Diskussion zum geeigneten Wege führen wird, das Problem des schweizerischen Nachwuchsmangels im Chemikerberuf mit gezielter Planung wirksam anzupacken, scheint deshalb noch ungewiß.» (Wie wir vernehmen, ist eine neue Schrift, bearbeitet von der Basler chemischen Industrie im Auftrage der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie, in Arbeit.)

#### Mitgliederbewegung

|                               |    |      |
|-------------------------------|----|------|
| Mitgliederbestand am 1.1.1970 |    | 1134 |
| Eintritte                     | 30 |      |
| Austritte                     |    | 34   |
| Todesfälle                    |    | 7    |
| Gestrichen                    |    | 6    |
| Abgereist                     |    | 3    |
|                               |    | 50   |
| Abnahme                       |    | 20   |
| Bestand am 1.1.1971           |    | 1114 |

#### Durch den Tod haben wir folgende Mitglieder verloren:

|                     |             |
|---------------------|-------------|
| Dr. E. BAUMGARTNER  | Zug         |
| Prof. Dr. A. BÜRGIN | Bern        |
| Dr. K. HITZ         | Steinhausen |
| Dr. P. HOFMANN      | Uznach      |
| Dr. E. STOCKER      | Riehen      |
| Dr. A. TORRICELLI   | Bern        |
| Dr. H. WEIDMANN     | Zürich      |

Im Dezember 1970 ist ein neues Mitgliederverzeichnis des Verbandes erschienen, das sich durch weitergehende Angaben gegenüber früheren auszeichnet. Die Vorbereitungsarbeiten brachten auch eine Reihe von Bereinigungen, die hauptsächlich den Rückgang der Gesamtmitgliederzahl begründet.

#### Schluß

Mit den Vorbereitungen für die 5. ILMAC und das 3. Schweizerische Treffen für Chemie vom 13. bis 18. September 1971 in Basel warten dem Verbands erneut bedeutende Aufgaben.

Bei der heutigen Hast der Zeit müssen wir besonders dankbar sein, wenn sich noch Leute finden, die in zuverlässiger Art Arbeiten innerhalb unseres Verbandes übernehmen. Um so mehr dürfen sie des Dankes gewiß sein.

Lüthi

Samstag, den 6. Februar 1971, in Lausanne

## Generalversammlung

10.00 Uhr im Hauptgebäude der EPF Lausanne, avenue de Cour 33, Saal B 100

## Wintertagung

im Hauptgebäude der EPF Lausanne, avenue de Cour 33

Thema: Anwendung der Computer in der Chemie

10.30 Uhr J.D. NICOU (EPF-L), *Organisation d'un ordinateur*

11.15 Uhr T. GÄUMANN (EPF-L), *Probleme der Kopplung Apparatur-Rechenmaschine*

Mittagspause

14.00 Uhr D. STAHL (EPF-L), *Couplage spectromètres de masse-ordinateurs*

14.45 Uhr W. REGENASS (CIBA-GEIGY), *Simulation als Hilfsmittel bei der Entwicklung chemischer Prozesse*

15.30 Uhr B. MURY (IBM, Lausanne), *Présentation du film Entrepôt automatisé chez CIBA-GEIGY, Monthey*

Die Verbandsmitglieder erhalten wie üblich eine persönliche Einladung. Weitere Interessenten können sich bei der Geschäftsstelle des SchV, Falkenstraße 12, 8008 Zürich, Telefon 051 3290 69, melden.

## Wirtschaft

### Schweizerische chemische Industrie

#### Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Oktober 1970, verglichen mit Oktober des Vorjahres, folgende Ausfuhren/Einfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

| Warenbezeichnung                                                                                                                                                                                   | Kapitel | Export         |                          |                |                          | Import         |                          |                |                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|
|                                                                                                                                                                                                    |         | Okt. 1970      | Total Jan. bis Okt. 1970 | Okt. 1969      | Total Jan. bis Okt. 1969 | Okt. 1970      | Total Jan. bis Okt. 1970 | Okt. 1969      | Total Jan. bis Okt. 1969 |
| Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen                                   | 28      | 5 644          | 53 321                   | 8 494          | 63 865                   | 24 415         | 222 070                  | 24 202         | 195 615                  |
| Organische chemische Erzeugnisse                                                                                                                                                                   | 29      | 127 446        | 1 370 511                | 151 604        | 1 213 291                | 90 668         | 894 247                  | 78 603         | 683 616                  |
| Pharmazeutische Erzeugnisse                                                                                                                                                                        | 30      | 86 194         | 758 310                  | 85 538         | 710 523                  | 17 594         | 172 739                  | 14 213         | 137 938                  |
| Chemische Düngemittel                                                                                                                                                                              | 31 a    | 105            | 354                      | 2              | 1 303                    | 3 495          | 49 300                   | 3 136          | 46 587                   |
| Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitten; Tinten                                                                   | 32      | 87 395         | 814 636                  | 81 732         | 720 010                  | 20 483         | 191 288                  | 18 469         | 150 749                  |
| Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel                                                                                                                      | 33      | 18 381         | 179 636                  | 17 907         | 160 280                  | 9 727          | 96 203                   | 9 238          | 78 964                   |
| Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs | 34      | 8 792          | 89 341                   | 10 698         | 87 961                   | 7 296          | 64 945                   | 6 535          | 59 887                   |
| Eiweißstoffe und Klebstoffe                                                                                                                                                                        | 35      | 893            | 8 891                    | 812            | 8 008                    | 3 113          | 26 039                   | 2 834          | 22 583                   |
| Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetall-Legierungen; leicht entzündliche Stoffe                                                                                      | 36 b    | 728            | 6 094                    | 1 753          | 4 596                    | 1 360          | 7 193                    | 510            | 18 104                   |
| Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke                                                                                                                                                   | 37 c    | 107            | 988                      | 60             | 578                      | 718            | 8 811                    | 901            | 7 727                    |
| Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie                                                                                                                                                  | 38      | 31 998         | 389 516                  | 31 448         | 333 928                  | 15 675         | 153 568                  | 14 481         | 127 865                  |
| Kunststoffe, Celluloseäther und -ester                                                                                                                                                             | 39 d    | 23 141         | 226 072                  | 22 192         | 201 978                  | 47 742         | 471 590                  | 47 906         | 406 937                  |
| Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung                                                                                                                                                | div. e  | 5 609          | 53 789                   | 4 716          | 47 416                   | 19 210         | 187 893                  | 20 215         | 183 631                  |
| <b>Total</b>                                                                                                                                                                                       |         | <b>396 433</b> | <b>3 951 459</b>         | <b>416 956</b> | <b>3 553 737</b>         | <b>261 496</b> | <b>2 545 886</b>         | <b>241 243</b> | <b>2 120 203</b>         |
| <b>Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr (in %):</b>                                                                                                                                                  |         | <b>- 4,9</b>   | <b>+ 11,2</b>            | <b>+ 35,0</b>  | <b>+ 20,7</b>            | <b>+ 8,4</b>   | <b>+ 20,1</b>            | <b>+ 19,6</b>  | <b>+ 18,1</b>            |

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 Oktober 1970, kumulativ für Januar bis Oktober 1970, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

| Warengruppen                                         | Oktober 1970     | Anteil in % der Gesamtausfuhr | Total Jan. bis Okt. 1970 | Oktober 1969     | Anteil in % der Gesamtausfuhr | Total Jan. bis Okt. 1969 |
|------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 445 719          | 21,6                          | 4 126 672                | 426 858          | 21,2                          | 3 631 788                |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 131 245          | 6,4                           | 1 129 996                | 119 184          | 5,9                           | 1 037 229                |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 91 835           | 4,4                           | 778 644                  | 78 087           | 3,9                           | 665 725                  |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 12 267           | 0,6                           | 125 540                  | 23 449           | 1,2                           | 111 692                  |
| Diverse Metalle                                      | 118 379          | 5,7                           | 1 113 556                | 116 315          | 5,8                           | 976 824                  |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 71 818           | 3,5                           | 547 390                  | 80 280           | 4,0                           | 578 076                  |
| Uhren                                                | 291 589          | 14,1                          | 2 111 212                | 274 374          | 13,7                          | 1 963 525                |
| <b>Chemische Erzeugnisse</b>                         | <b>396 433</b>   | <b>19,2</b>                   | <b>3 951 459</b>         | <b>416 956</b>   | <b>20,8</b>                   | <b>3 553 737</b>         |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 183 714          | 8,9                           | 1 567 001                | 176 734          | 8,8                           | 1 458 075                |
| Übrige Warengruppen                                  | 320 827          | 15,6                          | 2 587 934                | 295 830          | 14,7                          | 2 246 160                |
| <b>Total</b>                                         | <b>2 063 826</b> | <b>100,0</b>                  | <b>18 039 404</b>        | <b>2 008 067</b> | <b>100,0</b>                  | <b>16 222 831</b>        |
| Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):            | + 2,8            |                               | + 11,2                   | + 17,4           |                               | + 15,2                   |

## Schweizerische Gesamteinfuhr

| Warengruppen                                         | Oktober 1970     | Anteil in % der Gesamteinfuhr | Total Jan. bis Okt. 1970 | Oktober 1969     | Anteil in % der Gesamteinfuhr | Total Jan. bis Okt. 1969 |
|------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 283 115          | 11,1                          | 2 564 195                | 216 801          | 9,7                           | 1 831 068                |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 156 342          | 6,2                           | 1 274 642                | 133 009          | 5,9                           | 1 016 593                |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 62 856           | 2,5                           | 529 719                  | 51 469           | 2,3                           | 429 036                  |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 251 569          | 9,9                           | 2 167 393                | 217 195          | 9,7                           | 1 739 520                |
| Diverse Metalle                                      | 334 602          | 13,2                          | 3 193 497                | 286 612          | 12,8                          | 2 169 443                |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 76 370           | 3,0                           | 671 061                  | 77 185           | 3,4                           | 632 267                  |
| Uhren                                                | 17 291           | 0,7                           | 144 506                  | 13 993           | 0,6                           | 111 947                  |
| <b>Chemische Erzeugnisse</b>                         | <b>261 496</b>   | <b>10,3</b>                   | <b>2 545 886</b>         | <b>241 243</b>   | <b>10,7</b>                   | <b>2 120 203</b>         |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 215 769          | 8,5                           | 1 979 813                | 211 290          | 9,4                           | 1 764 140                |
| Übrige Warengruppen                                  | 878 721          | 34,6                          | 7 864 586                | 796 250          | 35,5                          | 6 706 524                |
| <b>Total</b>                                         | <b>2 538 131</b> | <b>100,0</b>                  | <b>22 935 298</b>        | <b>2 245 047</b> | <b>100,0</b>                  | <b>18 520 741</b>        |
| Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):            | + 13,1           |                               | + 23,8                   | + 18,9           |                               | + 15,5                   |

**Iran.** Vor kurzem hat das iranische Wirtschaftsministerium Bestimmungen erlassen betreffend die Einfuhr, den Handel und den Gebrauch von verschiedenen in der Industrie verwendeten giftigen Chemikalien. Es wurde eine Liste von 15 Sorten giftiger Industriechemikalien publiziert, die nur mit vorheriger Genehmigung des Wirtschaftsministeriums eingeführt werden dürfen. Dabei handelt es sich um: Arsenate und Arsenite, organische Arsenverbindungen, Blausäure, Bromoform, Kalomel, Chloroform, metallische Cyanverbindungen, Quecksilber, kristallisiertes Silbernitrat sowie silbernitratthaltige Pulver und Zubereitungen, Nitroprussiat, Phosphormasse, weißer Phosphor, Phosphocalcium, Phosphorzink, Quecksilbersalze und -zubereitungen.

**Kolumbien.** Die zuständigen kolumbianischen Behörden haben am 7. Oktober 1970 die Voraussetzungen für Importe für insgesamt 60 Zollpositionen auf 30% bzw. 1% festgesetzt. Es handelt sich u.a. um anorganische und organische Chemikalien, Farbstoffe, Essenzen und Kunststoffrohstoffe.

**Zambia.** Die Regierung von Zambia hat vor kurzem einen neuen Zollltarif veröffentlicht, der nach der Brüsseler Nomenklatur aufgebaut ist. Im Vergleich zum bisherigen Tarif sind keine wesentlichen Änderungen hinsichtlich der Zollhöhe eingetreten.

Sekretariat der Schweizerischen  
Gesellschaft für chemische Industrie

## Bücherbesprechungen

**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.-. – Mit dem 1966 in russischer Sprache erschienenen Buch unternahmen es die kompetenten Autoren, die vielen Arbeiten und Ergebnisse auf dem Gebiet der metallhaltigen Organosiliciumverbindungen erstmals zusammenfassend und in übersichtlicher Weise darzustellen. Dies ist ihnen voll und ganz gelungen. Es ist zu begrüßen, daß dieses bemerkenswerte Buch nunmehr in englischer Übersetzung vorliegt. Als Zusammenfassung und Nachschlagewerk gedacht, behandelt es die vielfältigen Kombinationen von Organosiliciumverbindungen, von Einheiten wie SiC, SiO, SiN usw. mit Heteroelementen. Bei diesen Heteroelementen handelt es sich – was aus dem Titel des Buches nicht klar hervorgeht

– um Metalle. Wie bei Plenum Press nicht anders zu erwarten, ist der Druck sauber ausgeführt und die Aufmachung der Ausgabe ansprechend. Die Übersetzung darf als gelungen bezeichnet werden. In acht klar gegliederten, den Metallen der I. bis VIII. Gruppe entsprechenden Kapiteln wird über die Darstellung, die Reaktionen sowie die Besonderheiten von Organosilicium-Heteroverbindungen berichtet. Der mehr technisch interessierte Leser findet darüber hinaus durch Originalliteratur belegte Hinweise auf deren industrielle Anwendung. Der Text ist in leicht faßbarer Form geschrieben, leider jedoch an manchen Stellen zu sehr ins Detail gehend. Experimentelles gehört nicht in eine Zusammenfassung wie diese. Besonders dann nicht, wenn bereits auf die Originalarbeit verwiesen wird. Kürzungen wären hier angebracht gewesen. Auch hätte man gut daran getan, im

Text die einzelnen Abschnitte (wie in der russischen Ausgabe) durch Fettdruck der Überschriften besser hervorzuheben. Volles Lob verdienen die übersichtlich gestalteten Formeln und Reaktionsgleichungen sowie die umfangreichen und vollständigen tabellarischen Zusammenfassungen. Der Index dagegen ist dürftig und sehr lieblos gestaltet. Der Literaturteil mit seinen über 1735 Zitaten offenbart die Schwäche dieser Ausgabe. Er berücksichtigt nur die Literatur bis 1965 (!) und wurde darüber hinaus, was sehr zu bedauern ist, ohne Überarbeitung von der russischen Ausgabe übernommen; z.B. wird die dort praktizierte strenge und nicht sehr sinnvolle Trennung russischer und ausländischer Literatur strikte beibehalten. Und so kommt es auch, daß man bei russischer Originalliteratur, die nicht in englischer Übersetzung vorliegt (wie etwa bei den 60 zitierten russischen Patenten), vergeblich einen Hinweis auf das entsprechende westliche Referateorgan sucht. – Sinnvoll wäre es gewesen, den Literaturteil umzugestalten und ihn zusammen mit dem Text dem heutigen Stand der Entwicklung anzugleichen. Das erstaunlich informative Buch hätte damit sicher wesentlich an Bedeutung gewonnen.

W. Fink

*Anorganisch-chemische Experimentierkunst.* Von H. Lux. 3., erweiterte und verbesserte Auflage. XXII + 704 Seiten. Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1970. Gebunden MDN 52,-. – Das Buch behandelt präparative Arbeitsmethoden der anorganischen Chemie sowohl von apparativen wie von chemischen Gesichtspunkten her und wendet sich an Forschungs- und Industriechemiker, Physiker und Studierende. Es enthält eine beeindruckende Fülle stofflich chemischen Einzelwissens und daneben eine Vielzahl übersichtlich geordneter Angaben und Hinweise zum Thema der «chemischen Experimentierkunst». Von Angaben z.B. über Gläser, Keramik, Laborgeräte, Temperaturmessung bis zur Unfallverhütung und ersten Hilfe findet man sonst weit verstreutes Wissen übersichtlich zusammengestellt. – Wenn aber im Vorwort gesagt wird, das Buch sei auch als Grundlage eines anorganischen Fortgeschrittenenpraktikums für Studierende gedacht, so müssen wesentliche Vorbehalte angebracht werden. Dafür sind die einzelnen Präparate m.E. didaktisch zu wenig sorgfältig ausgewählt und charakterisiert, und die Zusammenhänge des umfangreichen Stoffwissens mit dem heutigen Stand der anorganischen Chemie kommen nur ungenügend zum Ausdruck. – Obgleich gegenüber der 1959 erschienenen zweiten Auflage der Text an manchen Stellen neu gefaßt und um zahlreiche Einzelangaben vermehrt wurde, macht das Buch gesamthaft einen etwas antiquierten Eindruck. Insbesondere sind sehr viele Literaturzitate, auf die an sich großer Wert gelegt wird, veraltet. Man begegnet häufig Ausdrücken wie «in neuerer Zeit ...», und dann folgt eine Literaturstelle z.B. aus dem Jahr 1936 (S.283)! Diesen Eindruck kann auch die Berücksichtigung einzelner neuerer präparativer Entwicklungen, wie z.B. Matrizentechnik oder Transportreaktionen (allerdings rein qualitativ) leider nicht beseitigen. – Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Buch als Nachschlagewerk beim präparativen Arbeiten wertvoll ist, als Anleitung für ein Fortgeschrittenenpraktikum m.E. jedoch nicht in Frage kommt und auch bezüglich der theoretischen Grundlagen und Literaturzitate dem heutigen Stand der anorganischen Chemie nicht mehr entspricht.

H.R. Oswald

*Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*, Band VI. Herausgegeben von W. Foerst. VII + 297 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1970. Gebunden DM 49,-. – Den Kapiteln dieser Sammlung von Übersichtsreferaten liegen entsprechende Publikationen in der *Zeitschrift für Angewandte Chemie* zugrunde. Der vorliegende VI. Band umfaßt die folgenden Beiträge: H. HOLTSMIDT und Mitarbeiter beschreiben Polychloramin-Derivate, die mit der in den Farbenfabriken Bayer AG entwickelten Hochtemperaturchlorierung zugänglich geworden sind. Der zweite Beitrag befaßt sich mit einer Variante der Aldolkondensation, in der die Aldehydkomponente als metallierte Schiffische Base eingesetzt wird, wodurch die «gelenkte» Synthese von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen möglich wird. Die Verlängerung der Kohlenstoffkette eines Alkoholes um zwei C-Atome zu substituierten Propionsäuren mit as. Dichloräthylen ist Gegenstand einer Übersicht von K. BOTT und H. HELLMANN. M. REGITZ stellt die in dessen Arbeitskreis entwickelte Methode der Diazogruppen-Übertragung und deren präparative Möglichkeiten übersichtlich dar. Eine Übersicht über Herstellung und synthetische Verwendung von Isocyanid-dihalogenid-Derivaten,  $R-N\equiv C(Cl)_2$ , vermitteln E. KÜHLE, B. ANDERS und G. ZUMACH, und E. GRIGAT und R. PÜTTER behandeln die gleichen Belange von Cyansäureestern,  $Aryl-O-C\equiv N$ . Der Beitrag von J. FALBE befaßt sich mit der Synthese von Heterozyklen mit Kobalt- oder Rhodiumcarbonylen als Ringschlußkomponenten. H. ULRICH behandelt mit A. A. R. SAYIGH die Synthese von Isocyanaten aus 1,3-disubstituierten Harnstoffen und Phosgen, und der gleiche

Autor referiert mit R. RICHTER die Reaktionsmöglichkeiten der Isocyanate für den Aufbau von s-Triazin-Derivaten. Schließlich faßt E. WINTERFELDT Additionsreaktionen an die durch eine Carbonylfunktion aktivierte Dreifachbindung zusammen.

O. Schindler

*The Analytical Chemistry of Sulfur and its Compounds*, Part I. Par J. H. KARCHMER. XVIII + 534 pages. Wiley-Interscience, New-York/London 1970. Relié 330 s. – Le premier des deux volumes de cet ouvrage est consacré au dosage du soufre minéral et à celui du soufre total dans les échantillons aussi bien organiques qu'inorganiques. – Il comprend six chapitres dont le premier traite du soufre élémentaire: usages, sources, propriétés, purification, analyses, le second du soufre total: échantillonnage, mise en solution, dosage chimique, méthodes instrumentales (rayons X, spectrométrie d'émission, radioisotopes, etc.). – Le 3<sup>e</sup> chapitre a pour objet le soufre renfermé dans les gaz et comme principaux paragraphes: toxicologie, analyses (soufre total, détermination de types de composés, spectrométrie de masse, gaz chromatographie). Il se termine par les méthodes de calibration. – Le chapitre 4 a pour titre: Composés inorganiques sulfurés. Il y est question de l'acide sulfureux et de leurs sels – des thiosulfates, des thionates, etc. et de leur détermination ( $SO_2$ ,  $H_2S_2O_8$ , acides fluorosulfurique, chlorosulfurique, amido-sulfurique, etc.). – L'avant-dernier chapitre a pour objet les composés minéraux sulfurés non oxygénés ( $SH_2$  et sulfures, polysulfures,  $CS_2$ , etc.) et enfin, il est question des Thioles et des méthodes de détermination. – Chaque chapitre se termine par une bibliographie assez importante et qui va jusqu'en 1966 semble-t-il, les auteurs ne l'indiquent pas. – A titre d'exemple, examinons de plus près le chapitre consacré aux sulfures. Les auteurs en donnent les propriétés physiques et chimiques de  $SH_2$  et, entre autre, la solubilité dans l'eau mais sans préciser le pH et on ne trouve les potentiels redox que plusieurs pages plus loin, au paragraphe traitant des méthodes électrochimiques. Après la détection de  $SH_2$  viennent les méthodes de séparation puis de détermination: gravimétrie, volumétrie, spectrophotométrie, etc... Puis les auteurs décrivent les méthodes de dosage dans divers échantillons (air, atmosphère industrielle, nourriture et matériel biologique...). – On trouve dans cet ouvrage un nombre considérable de méthodes tant chimiques qu'instrumentales. Le mode d'emploi est scrupuleusement décrit. Par contre, les auteurs ont volontairement évité toute considération théorique. Il n'est question ni d'équilibres, ni de complexation, ni de solubilité. – C'est donc un livre qui se veut essentiellement pratique et qui rendra, n'en doutons pas, de très grands services aux analystes.

D. Monnier

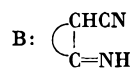
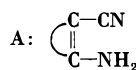
*Fuel Cells. Modern Processes for the Electrochemical Production of Energy.* Von W. VIELSTICH. XXII + 501 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1970. Gebunden 180 s. – Das vorliegende Werk in englischer Sprache ist die neu überarbeitete und erweiterte Fassung einer deutschen Ausgabe, im Verlag Chemie, Weinheim, aus dem Jahre 1965. Der Übersetzer, Dr. D. J. G. IVES, ein bekannter Elektrochemiker aus England, hat den Text in exakter und klarer Weise formuliert. – Das Buch bietet eine ausgezeichnete, durch ihre Vollständigkeit beeindruckende Übersicht der Literatur bis zum Jahre 1968 und schildert in anschaulicher Weise die großen Anstrengungen, welche in dieser Zeit zur Entwicklung von Brennstoffzellen geleistet wurden. – Der Autor ist Professor am Elektrochemischen Institut der Universität Bonn und ein Fachmann auf dem Gebiet der Elektrodenkinetik und der galvanischen Stromerzeugung. Das neue Buch über Brennstoffelemente kann vor allem seiner Gründlichkeit und Vollständigkeit halber als Nachschlagewerk und Lehrbuch empfohlen werden. Zwar ist bis heute kein Durchbruch zur großtechnischen Anwendung von Brennstoffzellen erfolgt, und dies darf in nächster Zukunft auch nicht erwartet werden. Doch wird das vorliegende Werk gleichwohl bei vielen Fachleuten auf Interesse stoßen, da es die wesentlichen Grundlagen einiger äußerst wichtigen elektrochemischen Prozesse, wie diejenigen der Wasserstoff- und Sauerstoffentwicklung, Sauerstoffreduktion und Wasserstoffoxydation, in großem Detail beschreibt. – Nachdem im Kapitel I eine allgemeine Beschreibung der wesentlichen Merkmale von Brennstoffzellen dargeboten wird, behandeln Kapitel II und III die Theorie der ihnen zugrunde liegenden, elektrochemischen Reaktionen. In den folgenden Kapiteln werden dann die verschiedenen Typen von Brennstoffzellen und deren Stand der Entwicklung beschrieben. Das Buch enthält auch zwei interessante Kapitel über die elektrochemische Umwandlung von Wärme- und Kernenergie in elektrische Energie von Dr. G. GRÜNEBERG, ferner eine Beschreibung der Möglichkeiten der Energiespeicherung durch elektrochemische Wasserzersetzung sowie der elektrochemischen Erzeugung von schwerem Wasserstoff. – Das Werk schließt mit einer optimistischen Beurteilung der Zukunftsaussichten für die technische Anwendung von Brennstoffzellen. Hier-

zu muß festgestellt werden, daß diese heute nüchterner eingeschätzt werden als im Jahre 1968. – Es darf nicht erwartet werden, daß ein neues Übersichtswerk, wie das vorliegende, frei von Druckfehlern und kleinen Unstimmigkeiten bleibt. So vermißt man z.B. Hinweise in bezug auf den Einfluß der Aktivität des Wassers auf Elektrodenpotentiale und Geschwindigkeit elektrochemischer Reaktionen in technisch gebräuchlichen Elektrolyten. Der Leser erhält so den Eindruck, das zu erwartende Elektrodenpotential einer Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle mit alkalischen Elektrolyten von z.B. 6 N KOH wäre 1,23 V (Kapitel I). Auf Seite 39 könnte die Figur II.10 klarer gestaltet werden. Auf Seite 41 steht in Gleichung II.24a im Exponent  $F$ , anstatt  $\frac{1}{2}$ . Auf Seite 127 fehlt in der drittobersten Gleichung ein Minuszeichen. Auf Seite 208 sollte statt «7 m<sup>3</sup> of hydrocarbon per hour» sinngemäß «7 m<sup>3</sup> of hydrogen per hour» stehen. Auf Seite 324, Tafel V.2 und anderswo, wäre (kg kW hr<sup>-1</sup>) durch kg (kW hr)<sup>-1</sup> zu ersetzen. Auf Seite 343 sucht man vergebens nach Referenz 12. – Im allgemeinen aber ist die Behandlung von rühmender Genauigkeit, und dem Autor kommt das große Verdienst zu, ein wirklich gutes Standardwerk auf diesem Gebiet geschaffen zu haben. *P. Ruetschi*

*Handbuch der gefährlichen Güter.* Von G. HOMMEL, 1. Lieferung, L + 212 + IX Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Plastikordner mit Steckmechanik DM 54,-. – Unter Mitarbeit dreier Chemiker (Drs. H.J. FROST, O. ROMMEL, W. HEYNE), eines Ingenieurs für Brandfragen (Dr. G. MAGNUS), eines Biologen (Dr. H. BARTH) und dreier Mediziner (Drs. W. BRAUS, O. EICHLER, E. WEBER) ist ein sehr interessanter Versuch verwirklicht worden, den Sicherheitsleiter mancher chemischen Werke eigentlich schon lange ausführen wollten, während andere bereits vor einigen Jahren Analoga starteten, aber ihre Resultate noch nicht der Allgemeinheit zugänglich machen konnten. – Polizeihauptkommissar G. HOMMEL, der die Gestaltung und Ausführung konzipierte, legt eine Sammlung von 212 Merkblättern vor. Auf jedem wird ein gefährliches Gut behandelt, das irgendwie auf einem Transportweg befördert werden könnte. Zwar wurde dabei vornehmlich an Wasserwege, Schiene und Straße gedacht, doch gilt alles selbstverständlich auch für den horizontalen und vertikalen Werktransport und, im übertragenen Sinne, für die Förderprozesse innerhalb chemischer Apparatsysteme. Aber auch für das Vorgehen beim Manipulieren von Prozeßstoffen, wie z.B. Abmessen, Abfüllen sowie Behandlung von Abfällen, dürften die Merkblätter wertvolle Unterlagen bieten. – Pro Blatt wird nur ein Prozeßstoff behandelt, das erleichtert einem Einsatzleiter, der z.B. eine Unfallsituation zu beurteilen und das Vorgehen zu entscheiden hat, die Orientierung (große Schrift). Jedes Merkblatt ist nach dem Hauptnamen eines Stoffes orientiert. Daneben enthält es noch alle gebräuchlichen Namen in Deutsch, Englisch, Französisch. Damit sollen Ungewissheiten der Benennung im heutigen großräumigen Verkehr ausgeschlossen werden. – Vom gleichen Gesichtspunkt aus werden auch internationale Transportvorschriften und zugehörige Klassierungen der Gefahrenstufen angeführt. Wichtigste technische Daten, wie z.B. Formel, FP, KP, Flammp., Zündtemperatur, Mischbarkeit mit Wasser, Bereich zündfähiger Gemische, Geruchsschwelle, MAK-Werte, sollen dem Fachmann Unterlagen geben. Eine Groborientierung über Brand- (rot), Explosions- (gelb), Gesundheitsgefahr (blau) und besondere Anweisungen (weiß) vermitteln Zahlen von 0 bis 4 in einem vierteiligen quadratischen Gefahrendiamanten. – Leider ist hier den Verfassern ein kleines Mißgeschick passiert, indem der gelbe Bereich mit Explosionsgefahr, statt mit Reaktionsgefahr (z.B. Selbstzersetzung, unter Bildung gefährlicher Güter, gefährliche Zersetzung) betitelt wurde. Der Leser versteht daher nicht ohne weiteres, warum ausgerechnet z.B. Aceton oder Äther den gelben «Explosionsgefahrenwert» Null erhielten. Die rote Zone sollte sinngemäß mit «Brand- und Explosionsgefahr in Mischungen mit genügend Sauerstoff» betitelt werden. Die Merkblätter enthalten ferner in einem gelbgründierten Bereich Angaben über Erscheinungsbild des Gutes, Verhalten bei Freiwerden und Vermischen mit Luft bzw. Wasser. Auch hier wurde die Farbe falsch gewählt, sie sollte, korrespondierend zum roten Teil des Gefahrendiamanten, einen roten Untergrund aufweisen. – Ein blauer Streifenbereich vermittelt Aufschlüsse über Gesundheitsgefährdung. Die Rückseite jedes Merkblattes bietet auf verschieden gefärbtem Grund Angaben über Sicherheitsmaßnahmen, Bekämpfungsmethoden (auch bei Gewässerverunreinigungen), Erste Hilfe und besondere Hinweise für den nicht spezialisierten Arzt. – Im allgemeinen Teil ist ein Verzeichnis deutscher Vergiftungsunfallzentren und ein solches über Krankenhäuser für schwere Verbrennungen beigelegt. Zur rascheren Auffindung wäre zum Sachverzeichnis ein Griffregister wünschenswert. – Die Merkblätter sind sorgfältig zusammengestellt. Kleinere Fehler wären noch auszumerzen, wie etwa bei PH<sub>3</sub>, wo FP und Mischbarkeit mit

H<sub>2</sub>O nicht stimmen, ferner sollte dessen Selbstentzündlichkeit im Text besser hervorgehoben werden. Der Geruchsschwellenwert von Cl<sub>2</sub> beträgt nicht 3,5, sondern 0,02 ppm (also kleiner als MAK-Wert von 0,5 ppm). – Für Interessenten wäre in manchen Fällen erwünscht, mehr über weitere Reaktionen eines Gutes mit anderen Stoffen zu erfahren, weil bei Unfallsituationen im Transportwesen mehrere Güter aufeinandertreffen können. – Der Einband ist so gebaut, daß noch einmal soviele Merkblätter Platz finden. Hoffen wir, daß bald weitere erscheinen werden, z.B. über Acetylen, Brom, denn dieses Handbuch darf Chemikern, Ingenieuren, Magazin- und Transportchefs sowie Kommandanten von Unfallbekämpfungsgruppen sehr empfohlen werden. *E. Schneider*

*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. Wiley/Interscience, New York/London/Sydney/Toronto 1970. Gebunden 280 s. – Die durch Basen katalysierte Ringschlußreaktion von Dicarbonsäureestern zu zyklischen  $\beta$ -Keto-estern (Dieckmann-Kondensation) ist eine wohlbekannte Synthesemethode. Die entsprechende Kondensation von  $\alpha,\omega$ -Dinitrilen (Thorpe-Ziegler-Reaktion) führt zu Ringschluß-Produkten, denen auf Grund spektroskopischer Daten die Konstitution von Enaminonitrilen (A) und nicht, wie lange Zeit vermutet,  $\alpha$ -Iminonitrilen (B) zukommt.



Die zu besprechende Übersicht dieser Stoffklasse ist umfassend und stellt das umfangreiche Material in Tabellen so klar zusammen, daß auch spezielle Beispiele der Reaktion ohne großen Aufwand gefunden werden können. Das zweite Kapitel des Bandes vermittelt einen Überblick über Herstellung und die mannigfachen Reaktionsmöglichkeiten von  $o$ -Aminonitrilen. Die beiden funktionellen Gruppen, in Nachbarschaft gelagert, eröffnen ein weites Feld der synthetischen Umwandlung; davon wird im besondern für den Aufbau heterozyklischer Verbindungen Gebrauch gemacht. Auch in diesem Kapitel vermittelt die tabellarische Zusammenstellung des Stoffgebietes einen wertvollen Überblick. – Für den präparativ tätigen Chemiker bedeutet dieser Band eine Fundgrube vieler nützlicher Reaktionen und Anregungen. *O. Schindler*

*A Handbook of Alkaloids and Alkaloid-Containing Plants.* Von R. F. RAFFAUF. Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 470 s. – Die leistungsfähigen modernen Methoden des Nachweises, der Isolierung und Konstitutionsaufklärung haben zu einer immensen Zunahme der Kenntnisse auf dem Naturstoffgebiet geführt. Als Folge davon stellen sich bei der Herausgabe von Handbüchern immer größere Probleme. Das vorliegende Werk von RAFFAUF ist denn auch ein vom Herkömmlichen grundverschiedener Typ. Es besteht größtenteils aus weitgehend mit Hilfe eines Computers hergestellten Tabellen und ist daher eher ein Kompendium als ein Handbuch im Sinne des deutschen Sprachgebrauchs. – In der Haupttabelle sind die Alkaloide nach Pflanzenfamilien und weiter nach Gattungen geordnet. Ferner finden sich Bruttoformel, Molekulargewicht, Schmelzpunkt, spezifische Drehung und Literaturnummer. In den folgenden Cross-Reference-Tabellen sind die Stoffe nach Namen, Gattung, Bruttoformel und Molekulargewicht geordnet. Eine Struktur-tabelle gibt die Substituenten an Gerüsten, die ihrerseits im Struktur-atlas nachzuschlagen sind. Das Literaturverzeichnis umfaßt 2075 Zitate hauptsächlich der Jahre 1961 bis Mitte 1968, während für ältere Angaben auf Standardwerke wie HENRY, MANSKE und BOIT verwiesen wird. Diese Darstellungsweise erschwert die Benützung des Buches insofern, als beispielsweise die Konstitution eines Alkaloids, ausgehend von der Namentabelle, nur über die Familientabelle aus der Strukturentabelle zusammen mit dem Formelatlas zu eruieren ist. – Eine Besonderheit des Werkes ist die Berücksichtigung botanisch-systematischer Gesichtspunkte. So kann dem Buch sehr rasch das Alkaloidspektrum einer Familie oder einer Gattung sowie die Verbreitung eines Alkaloids im Pflanzenreich entnommen werden. Leider geht die Aufschlüsselung nicht über die Gattung hinaus, und offenbar sind die Gattungsangaben der Literatur nicht kritisch gesichtet worden. Nur so ist es erklärlich, daß z.B. bei *Retama*, einer von gewissen Autoren als synonym mit *Genista* aufgefaßten Gattung, eines der Hauptalkaloide, nämlich das Retamin, fehlt und umgekehrt als retaminführende Gattung nur *Genista* erwähnt ist. Der chemotaxonomische Aussagewert des Buches wird dadurch stark beeinträchtigt und somit die Verwendbarkeit und der Kreis der Interessenten verringert. *E. Steinegger*

**Analytische Interferometrie.** Von W. NEBE. Technisch-physikalische Monographien, Band 24. 173 Seiten. Verlag Geest & Portig, Leipzig 1970. Gebunden MDN 35,-. – Das vorliegende Werk behandelt die Anwendung interferometrisch gemessener Brechungsindexunterschiede zur quantitativen Analyse einfacher, meist binärer Gemische. Der recht enge Anwendungsbereich dieser Methode erlaubt die vollständige Darstellung der theoretischen Grundlagen sowie eine sehr umfassende Behandlung aller wesentlichen Anwendungen in einem handlichen Bändchen. Leider ist die Beschreibung der handelsüblichen Geräte sowie die Auswahl der neueren Literatur etwas einseitig auf die Verhältnisse in den Oststaaten ausgerichtet. Dennoch gibt das für den Praktiker ausgelegte Büchlein einen ausgezeichneten Überblick über Theorie und Praxis. J. T. Clerc

#### Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

**Schöpfung und Geheimnis.** Von P. JORDAN. 224 Seiten. Verlag Stalling, Oldenburg 1970. Gebunden Fr. 27.10.

**An Introduction to  $^{19}\text{F}$  NMR Spectroscopy.** Von E. F. MOONEY. 95 Seiten. Verlag Heyden, London/New York 1970. Broschiert DM 34,-.

**The Pyrimidines, Supplementum I.** Von D. J. BROWN. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, herausgegeben von A. WEISSBERGER und E. C. TAYLOR, Vol. 16. XXIV + 1127 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 425 s.

**Physikalische Chemie, Teil II: Aufbau und Eigenschaften der Kerne, Atome und Moleküle.** Von G. M. BARROW. uni-text Lehrbuch. VIII + 272 Seiten. Verlag Bohmann, Heidelberg/Wien, und Verlag Vieweg, Braunschweig 1970. Paperback DM 19.80.

**The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. III.** Herausgegeben von K. VENKATARAMAN. XX + 485 Seiten. Academic Press, New York/London 1970. Gebunden \$ 27.50.

**Methoden der enzymatischen Analyse.** Herausgegeben von H. U. BERGMAYER. 2., wesentlich erweiterte und neubearbeitete Auflage. 2 Bände mit insgesamt LXIX + 2220 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1970. Beide Bände zusammen DM 285,-.

**Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis, Vol. 9: Casein to Chromium.** Herausgegeben von F. D. SNELL und L. S. ETTRE. XII + 709 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 425 s.

**HOUBEN/WEYL, Methoden der organischen Chemie.** Herausgegeben von E. MÜLLER, unter Mitwirkung von O. BAYER, H. MEERWEIN und K. ZIEGLER. Band XIII/1: Metallorganische Verbindungen Li, Na, Rb, Cs, Cu, Ag, Au. 4., neugestaltete Auflage. XXVIII + 904 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1970. Gebunden DM 336,- (Subskriptionspreis DM 302,40).

**Fünftes Kolloquium über metallkundliche Analyse mit besonderer Berücksichtigung der Elektronenstrahl-Mikroanalyse, Wien, 22. bis 25. Oktober 1969.** Mikrochimica Acta, Supplementum IV. Schriftleitung: M. K. ZACHERL. IV + 312 Seiten. Verlag Springer, Wien/New York 1970. Steif geheftet DM 59,-, Vorzugspreis für Abonnenten der Mikrochimica Acta DM 53,10.

**Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 12.** Herausgegeben von S. J. LIPPARD. 399 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 185 s.

**Crystal Structures, Vol. 6: The Structure of Benzene Derivatives, Part 1.** Von R. W. G. WYCKOFF. 2nd Edition. VIII + 455 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 260 s.

**Progress in Phytochemistry, Vol. 2.** Von L. REINHOLD und Y. LIWSCHITZ. X + 512 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 200 s.

**The Organic Chemistry of Peptides.** Von H. D. LAW. VIII + 235 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 85 s.

**Amine Oxidases and Methods for their Study.** Von R. KAPPELLER-ADLER. XII + 319 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 185 s.

**Biochemie.** Eine Einführung für Mediziner. Von W. BARTLEY, L. M. BIRT und P. BANKS. Aus dem Amerikanischen übersetzt von A. W. HOLLDORF. XVI + 319 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim, und Verlag Wiley, New York/London 1970. Broschiert DM 29,-.

**Werkstoffkunde der Kunststoffe.** Von G. MENGES. Sammlung Götschen, Band 3002. 95 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1970. Kartiert DM 5,80.

**Masking and Demasking of Chemical Reactions.** Theoretical Aspects and Practical Applications. Von D. D. PERRIN. Chemical Analysis, a series of monographs on analytical chemistry and its applications, Vol. 33, herausgegeben von P. J. ELVING und I. M. KOLTHOFF. XII + 211 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 125 s.

**Plastics and Synthetic Rubbers.** Von A. J. GAIT und E. G. HANCOCK. The Commonwealth and International Library of Science, Technology, Engineering and Liberal Studies. 302 Seiten. Pergamon Press, Oxford/New York 1970. Weich geheftet 45 s.

**The Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth.** Von F. G. MANN. 2nd Edition. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, herausgegeben von A. WEISSBERGER und E. C. TAYLOR. XXIV + 716 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 400 s.

**Selective Organic Transformations, Vol. 1.** Herausgegeben von B. S. THYAGARAJAN. 400 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 190 s.

**Spectroscopies de la molécule.** Von J. BARRIOL und J.-L. RIVAIL. Collection SUP. 223 Seiten. Presses Universitaires de France, Paris 1970. Kleines Format, broschiert 18 F.

**Fortschritte der Arzneimittelforschung, Vol. 14.** Herausgegeben von E. JUCKER. 586 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1970. Gebunden Fr. 148,-.

**LANDOLT-BÖRNSTEIN. Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Neue Serie, Gruppe III: Kristall- und Festkörperphysik, Vol. 4, Part b: Magnetische und andere Eigenschaften von Oxiden und verwandten Verbindungen.** Herausgeber: K.-H. HELLWEGE und A. M. HELLWEGE. XVI + 666 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Gebunden DM 428,-.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Spezialindikatorstäbchen-Ablesegenauigkeit 0,2 bis 0,3 pH-Einheiten

Mit der Aufnahme der Spezialindikatorpapiere mit Abstufungen 0,2 bis 0,3 pH-Einheiten ist das Angebot der Firma E. Merck, Darmstadt, an Indikatorstäbchen für die pH-Messung nahezu komplett. Es sind folgende neue Spezialindikatorstäbchen verfügbar:

| Spezialindikatorstäbchen | pH      | 0 bis | 2,5  | Art. Nr. | 9540 |
|--------------------------|---------|-------|------|----------|------|
| »                        | pH 2,5  | „     | 4,5  | „        | 9541 |
| »                        | pH 4,0  | „     | 7,0  | „        | 9542 |
| »                        | pH 6,5  | „     | 10,0 | „        | 9543 |
| »                        | pH 11,0 | „     | 13,0 | „        | 9545 |

Mit diesen Stäbchen ist eine nahezu instrumentengenaue pH-Messung möglich, in vielen Fällen kann sogar die Anzeigegenauigkeit eines pH-Gerätes mit diesen Stäbchen überprüft werden, da bekanntlich auch die Anzeigegenauigkeit des pH-Meters von vielen, oft nicht richtig berücksichtigten Faktoren abhängt. – Die Indikatorstäbchen weisen nur eine Reaktionszone auf, die dafür so groß gehalten wurde, daß eine noch bessere Vergleichsmöglichkeit mit der Farbskala gegeben ist.

### Merckoquant

Unter der Bezeichnung «Merckoquant» wurden in das Programm der Firma E. Merck, Darmstadt, Teststäbchen zum Nachweis und zur halbquantitativen Bestimmung von Kationen aufgenommen. Es stehen bis jetzt Stäbchen zur Bestimmung von  $\text{Co}^{++}$ ,  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Ni}^{++}$  sowie ein Test zum Nachweis von Fixierbädern zur Verfügung. Das Programm soll im Laufe der nächsten Zeit schrittweise erweitert werden, wobei auch Nachweisstäbchen für verschiedene Anionen herausgebracht werden sollen. Die Merckoquant-Reihe bildet eine Ergänzung des bereits vorhandenen Programmes der Firma Merck zur Wasseruntersuchung. – Die Bestimmung erfolgt durch einfaches Eintauchen der Stäbchen in die zu untersuchende Lösung und einen Farbvergleich mit der auf der Packung abgedruckten Farbskala. Der Nachweis von 5 bis 10 ppm ist noch exakt möglich. Besonderen Wert legt man bei der Formulierung der Merckoquant-Stäbchen auf eine möglichst geringe Störanfälligkeit durch Fremdionen. Genaue Angaben werden in der jeder Packung beiliegenden Gebrauchsanweisung gemacht. Die Beilagezettel enthalten außerdem Maskierungshinweise für eine Reihe von Störionen sowie einer Aufzählung der hierzu nötigen Reagenzien.

## Transfer-Ribonukleinsäuren\*

Von MATTHYS STAEHELIN

Biologische Laboratorien der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, Pharmazeutische Abteilung

Transfer-Ribonukleinsäuren kommen in jeder lebenden Zelle vor. Es sind die Moleküle, die den genetischen Code ablesen und die Information über die zu bildenden Proteine, welche zunächst in der Sprache der Nukleinsäure vorliegt, in die Sprache der Aminosäuren übersetzen.

Überlegen wir uns zunächst einmal kurz das Prinzip dieser Informationsübertragung. So lange die Nukleinsäuren die Träger der genetischen Information sind, liegt diese immer, d.h. bei Desoxyribonukleinsäuren und Ribonukleinsäuren, in der spezifischen Sequenz der vier Basen vor. Diese stellen das einzige variable Element in der Struktur der Nukleinsäuren dar. Das Kernproblem dieser genetischen Informationsübertragung besteht nun darin, diese Information so zu verwenden, daß daraus die spezifische Aminosäuresequenz eines Proteins resultiert.

Versuchen wir uns den Vorgang bildlich vorzustellen, so können wir uns eine lineare Struktur (als Symbol für eine Ribonukleinsäure) denken, die vier verschiedene Zeichen in einer ganz bestimmten Reihenfolge enthält. Das Problem besteht nun darin, diese Information in die

richtige Reihenfolge von 20 vollkommen verschieden aufgebauten Strukturen (den Aminosäuren) umzusetzen (Abb.1). Zu diesem Zwecke bedient sich die Zelle einer Anzahl von Adaptermolekülen, den Transfer-Ribonukleinsäuren. Diese müssen so gestaltet sein, daß sie einerseits genau in die Zeichen unserer linearen Struktur passen, andererseits aber auch die richtigen Aminosäuren binden können. Die bildliche Darstellung zeigt bereits, daß dieser einfache Ablesemechanismus einen Haken hat, indem zwar die Zeichen der Information spezifisch abgelesen werden können (was durch spezifische Basenpaarungen vermittelt Wasserstoffbrücken geschieht), aber andererseits kein Grund besteht, daß die richtige Aminosäure an die entsprechenden Adaptermoleküle angelagert werden. Denn sowohl die Adaptermoleküle als auch die Aminosäuren sehen an den Stellen, an denen sie gepaart werden, genau gleich aus. Dieses Problem hat die Natur so gelöst, daß sie die Adaptermoleküle zwar nicht an der Bindungsstelle für die Aminosäuren, aber an anderen Stellen des Moleküls mit spezifischen Strukturen versieht, die von einem weiteren Erkennungsmechanismus, spezifischen Enzymen, verwendet werden können. Diese können sowohl die einzelnen Aminosäuren als auch die einzelnen Adaptermoleküle erkennen und so zuerst einmal die richtigen Adaptermoleküle mit den richtigen Aminosäuren paaren. Chemisch geschieht diese Paarung durch eine Veresterung der Aminosäuren mit den endständigen Ribosen der Transfer-Ribonukleinsäuren (Abb.2).

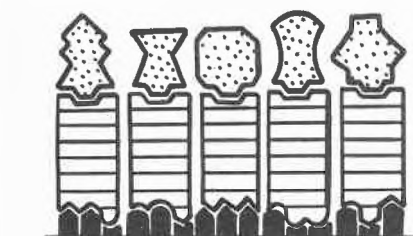
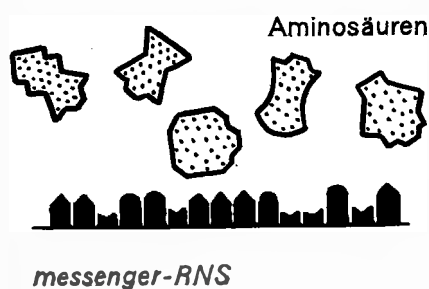


Abb.1. Entsprechend der linearen Information, die aus vier Zeichen besteht (Spitzen nach oben, spitze Aussparungen, Rundungen nach oben und runde Aussparungen) sollen 20 verschiedene Aminosäuren in einer bestimmten Folge angeordnet werden. Dazu werden Adaptermoleküle (Transfer-Ribonukleinsäuren) verwendet

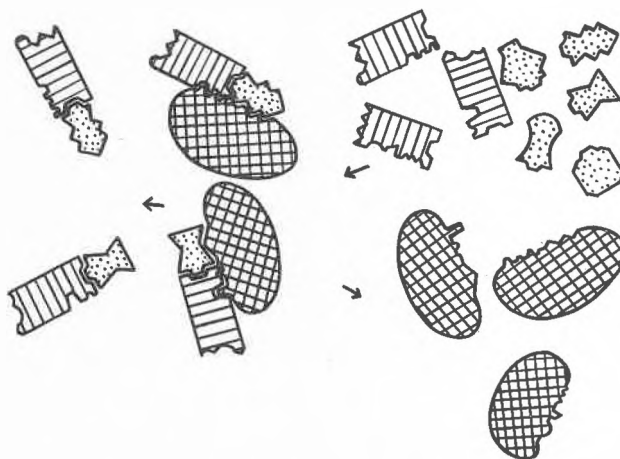


Abb.2. Zur richtigen Paarung der Aminosäuren mit den entsprechenden Adaptermolekülen dienen spezifische Enzyme, die jeweils nur eine Aminosäure und eine Transfer-RNS erkennen und die Aminosäure mit der rNS verestern. Nach erfolgter Veresterung stehen die Enzyme für einen neuen Vorgang wieder zur Verfügung

\* Vorgetragen am Symposium über Biopolymere, veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband, 26. bis 28. August 1970 in Bern.



Nachdem die Adaptermoleküle nun zu Trägern der richtigen Aminosäuren geworden sind, müssen sie auch noch die Polymerisierung der Aminosäuren bewerkstelligen. Dies geschieht an den Ribosomen (komplex gebauten Nukleoproteiden, die aus zwei sehr großen Molekülen Ribonukleinsäuren und etwa 60 Proteinen bestehen). Diese können sowohl Transfer-Ribonukleinsäuren, eben die Adaptermoleküle, als auch «messenger-Ribonukleinsäuren», unsere linearen Strukturen, binden. Für die Transfer-Ribonukleinsäuren besitzen sie zwei Bindungsstellen, eine für eine amino-acylierte Transfer-Ribonukleinsäure und eine für eine Transfer-Ribonukleinsäure, die eine Aminosäure und eine blockierte Aminogruppe trägt. Meistens ist dies eine wachsende Peptidkette.

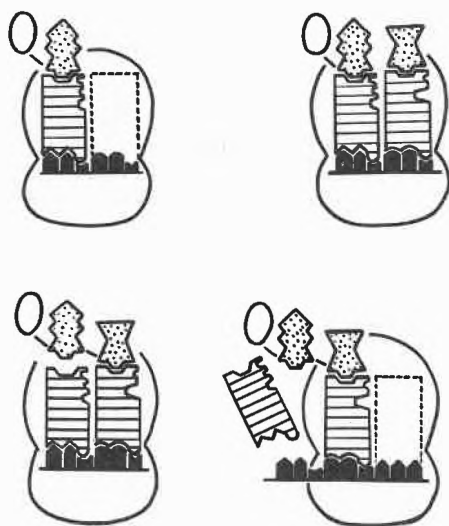


Abb. 3. Peptidbildung an einem Ribosom

1. Das Ribosom trägt eine *t*RNA mit einer wachsenden Peptidkette an der Peptidyl-*t*RNA-Bindungsstelle
2. Eine zweite *t*RNA mit einer Aminosäure wird an die Aminoacyl-*t*RNA-Bindungsstelle angelagert
3. Der Peptidylrest wird durch eine Peptidbindung auf die Aminosäure der zweiten *t*RNA übertragen
4. Die *t*RNA, die nun eine um eine Aminosäure verlängerte Peptidkette trägt, wird auf die Peptidyl-*t*RNA-Bindungsstelle verlagert, unter gleichzeitiger Verlagerung der messenger-*t*RNA. Die freie *t*RNA wird bei diesem Vorgang vom Ribosom abgelöst

Die Polymerisierung erfolgt in drei Schritten (Abb. 3):

1. Der Anlagerung einer aminoacylierten Transfer-Ribonukleinsäure an die entsprechende Stelle.
2. Der Umlagerung der Esterbindung in eine Peptidbindung (durch ein Enzym, die sogenannte Transpeptidase).
3. Einer Umlagerung der neuen Transfer-Ribonukleinsäure, die nun die Peptidkette trägt, auf die andere Bindungsstelle des Ribosoms unter Ausstoßung der freien Transfer-Ribonukleinsäure. Dies erfolgt ebenfalls unter der Einwirkung eines Enzyms, der sogenannten Translokase.

Die bisherigen Abbildungen sind zwar mehr Vorstellungen, die dem Trickfilmdenken als den Gedankengängen eines Chemikers entsprechen, aber sie helfen vielleicht, die notwendigen Funktionen, die die Transfer-Ribonukleinsäuren (*t*RNA) zu bewältigen haben, besser zu verstehen. Diese sind sowohl die Träger der freien Aminosäuren als auch der wachsenden Peptidkette und müssen demnach

1. eine Bindungsstelle haben, an der die Aminosäuren energiereich chemisch gebunden werden können,
2. so gebaut sein, daß sie von nur einem aminoacylierenden Enzym erkannt und mit der richtigen Aminosäure verestert werden,
3. sich an das Ribosom anlagern können,
4. sich von der Aminoacyl-*t*RNA-Bindungsstelle an die Peptidyl-*t*RNA-Bindungsstelle verlagern können,
5. sich spezifisch an die richtigen drei Basen der messenger-RNA anlagern können,
6. auch wieder vom Ribosom losgelöst werden können,
7. eventuell noch Regulationsfunktionen ausüben können.

Im Detail können diese Funktionen an einfachen Systemen untersucht werden, die aus einer *t*RNA mit einer substituierten Aminosäure, aus einer aminoacylierten *t*RNA, Ribosomen, zwei Enzymen und einer synthetischen messenger-RNA bestehen.

Die Transfer-Ribonukleinsäuren haben es auch ermöglicht, den genetischen Code zu entschlüsseln. Schon ein Trinukleotid, d.h. die Strecke einer messenger-RNA, die der Information für eine einzelne Aminosäure entspricht, vermag eine spezifische *t*RNA an ein Ribosom zu binden. NIRENBERG hat diese Eigenschaft folgendermaßen ausgenutzt, indem er Transfer-Ribonukleinsäuren mit verschiedenen Aminosäuren verestert hat<sup>1, 2, 3</sup>. Durch die spezifischen *t*RNA-Aminoacylsynthetasen werden in einem Gemisch sämtlicher Transfer-Ribonukleinsäuren, beispielsweise mit Tyrosin nur tyrosinspezifische *t*RNA, mit Serin nur serinspezifische *t*RNA verestert. Durch Verwendung radioaktiver Aminosäuren läßt sich so immer nur eine Art von Transfer-Ribonukleinsäuren markieren. Werden nun Ribosomen mit einem synthetischen Trinukleotid, z. B. von der Sequenz UAC in Gegenwart dieser markierten Transfer-Ribonukleinsäuren inkubiert, so wird nur die spezifische Transfer-Ribonukleinsäure mitsamt ihrer Aminosäure an das Ribosom gebunden, die dieses Trinukleotid-Codezeichen erkennen kann, nämlich Tyrosin-*t*RNA. Alle übrigen dagegen nicht. Dadurch, daß Ribosomen von einem Filter von 0,5  $\mu$  Porengröße zurückgehalten werden, *t*RNA-Moleküle aber nicht, lassen sich die freien Transfer-Ribonukleinsäuren von den gebundenen unterscheiden. NIRENBERG hat nun

<sup>1</sup> M. W. NIRENBERG und P. LEDER, *Science* 145 (1964) 1399.

<sup>2</sup> P. LEDER und M. W. NIRENBERG, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* 52 (1964) 420.

<sup>3</sup> M. W. NIRENBERG, P. LEDER, M. BERNFIELD, R. BRIMACOMBE, J. TRUPIN, F. ROTTMAN und C. O'NEAL, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* 53 (1965) 1161.



| 1. Base<br>(5'-Ende) | 2. Base<br>U C A G                                                                 | 3. Base<br>(3'-Ende) |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| U                    | Phe Ser Tyr Cys<br>Phe Ser Tyr Cys<br>Leu Ser *<br>Leu Ser * Try                   | U<br>C<br>A<br>G     |
| C                    | Leu Pro His Arg<br>Leu Pro His Arg<br>Leu Pro GluN Arg<br>Leu Pro GluN Arg         | U<br>C<br>A<br>G     |
| A                    | Ileu Thr AspN Ser<br>Ileu Thr AspN Ser<br>Ileu ? Thr Lys Arg<br>Met ** Thr Lys Arg | U<br>C<br>A<br>G     |
| G                    | Val Ala Asp Gly<br>Val Ala Asp Gly<br>Val Ala Glu Gly<br>Val Ala Glu Gly           | U<br>C<br>A<br>G     |

\* UAA, UAG und UGA = Kettenende

\*\* AUG = Kettenanfang

Abb. 4. Der genetische Code

die 64 möglichen Trinukleotide, die aus den vier Basen der *messenger-rNS* aufgebaut werden können, einzeln untersucht. Durch die Beobachtung, welche mit *tRNS* veresterten Aminosäuren in Gegenwart von jedem einzelnen Trinukleotid an das Ribosom gebunden werden, konnte ein genetischer Code aufgestellt werden (Abb. 4).

Was sind das nun für Moleküle, die diese Adapterfunktionen ausüben? Ribonukleinsäuren sind langkettige Polymere, die aus ihren Bausteinen, den Nukleotiden, aufgebaut sind. Im Vergleich zu anderen Ribonukleinsäuren, z.B. Ribosomen- oder Virusnukleinsäuren, sind die Transfer-Ribonukleinsäuren 10- bis 100 mal kleiner. Deshalb sind sie auch einer chemischen Strukturaufklärung viel eher zugänglich. Sie bestehen aus etwa 80 Nukleotidbausteinen. Am 3'-Ende, also auf der

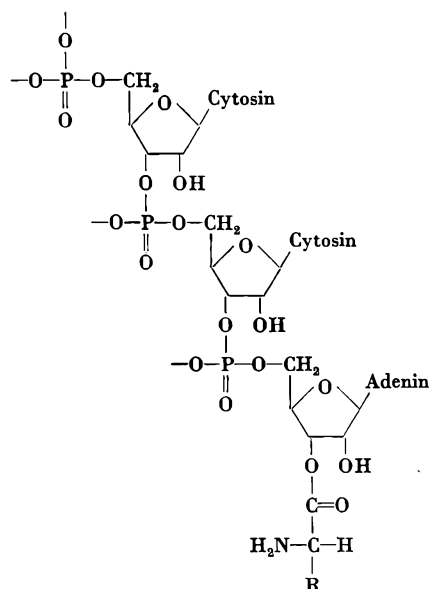


Abb. 5

Veresterung einer Aminosäure mit einer Transfer-Ribonukleinsäure

Tabelle 1

#### A. Seltene Nukleotide in Sequenzen bisher bekannter Transfer-Ribonukleinsäuren

1. Seltene Nukleoside, die bisher nur in einer *tRNS*-Sequenz gefunden wurden:

|                   |                                              |
|-------------------|----------------------------------------------|
| m <sup>1</sup> I  | 1-Methylinosin                               |
| m <sup>6</sup> A  | N <sup>6</sup> -Methyladenosin               |
| Um                | 2'-O-Methyluridin                            |
| Øm                | 2'-O-Methylpseudouridin                      |
| ac <sup>4</sup> C | N <sup>4</sup> -Acetylcytidin                |
| Y                 | Unbekannte Base in Phenylalanin- <i>tRNS</i> |
| «C»               | Seltene Nukleoside im Anticodon              |
| «G»               |                                              |

2. Seltene Nukleoside, die in mehreren *tRNS* gefunden wurden, aber immer an der gleichen Stelle vorkommen:

|                                  |                                                   |
|----------------------------------|---------------------------------------------------|
| m <sup>1</sup> C                 | 1-Methylguanin                                    |
| m <sup>2</sup> G                 | N <sup>2</sup> -Methylguanin                      |
| m <sup>2</sup> G                 | N <sup>2</sup> -Dimethylguanin                    |
| m <sup>7</sup> G                 | 7-Methylguanin                                    |
| m <sup>1</sup> A                 | 1-Methyladenosin                                  |
| m <sup>5</sup> U                 | Ribothymidin                                      |
| Cm                               | 2'-O-Methylcytidin                                |
| I                                | Inosin                                            |
| s <sup>4</sup> U                 | 4-Thiouridin                                      |
| i <sup>6</sup> A                 | N <sup>6</sup> -Isopentenyl-Adenosin              |
| m <sup>2</sup> si <sup>6</sup> A | 2-Methylthio-N <sup>6</sup> -isopentenyl-Adenosin |
| TCF                              | N-(purin-6-yl-carb-amoyl)-Threonin                |

3. Seltene Nukleoside, die an mehreren Stellen vorkommen:

|              |                  |                     |
|--------------|------------------|---------------------|
| An 2 Stellen | m <sup>5</sup> C | 5-Methylcytidin     |
|              | Gm               | 2'-O-Methylguanosin |
|              | m <sup>3</sup> C | 3-Methylcytidin     |
|              | m <sup>1</sup> G | 1-Methylguanosin    |
| An 6 Stellen | hU               | Dihydrouridin       |
| An 9 Stellen | Ø                | 5-Ribosyluracil     |

B. Seltene Nukleotide, deren Vorkommen in rohen Transfer-Ribonukleinsäurepräparationen beschrieben wurden, ohne daß sie sich bisher in bekannten Sequenzen finden ließen:

|                                       |
|---------------------------------------|
| 3-Methyluridin                        |
| 2'-O-Methyladenosin                   |
| 2'-O-Ribosyladenosin                  |
| 1,5-Diribosyluracil                   |
| N <sup>1</sup> -Ribosylguanin         |
| N <sup>6</sup> -Dimethyladenosin      |
| 2-Methyladenosin                      |
| 6-Methylaminomethyl-2-thiouridin      |
| 5-Carboxymethyluridin                 |
| 5-Hydroxymethyluridin                 |
| 5-Hydroxyuridin                       |
| 2-Thiouridin-5-essigsäure-methylester |

Seite, an welcher die Ribose des letzten Nukleotids in 3'-Stellung nicht mehr mit einem weiteren Nukleotid verestert ist, tragen sie alle die Folge von zwei Cytidylsäuren mit einem terminalen Adenosin (Abb. 5). Die Aminosäuren werden durch die spezifischen aminoacylierenden Enzyme mit der Ribose dieses terminalen Adenosins verestert.

Im Gegensatz zu den Ribonukleinsäuren enthalten die Transfer-Ribonukleinsäuren nicht nur die «normalen» Basen Adenin, Guanin, Uridin und Cytosin, sondern auch eine große Anzahl zusätzlicher Nukleotide. Folgen-

de Modifikationen an Nukleotiden sind beobachtet worden:

Methylierung  
Acylierung  
Alkylierung  
Hydrierung  
Thiolierung  
Transglukosidierung

Die in Tabelle 1 aufgeführten Nukleotide sind bis heute in Transfer-Ribonukleinsäuren beschrieben worden.

Über ein Dutzend Transfer-Ribonukleinsäuren sind bisher in ihrer Struktur aufgeklärt worden. Eine Strukturaufklärung bedingt zuerst einmal die Isolierung einer reinen Transfer-Ribonukleinsäure. Währenddem die gesamten Transfer-Ribonukleinsäuren aus einem Gewebe oder aus Mikroorganismen relativ leicht gewonnen werden können, ist die Isolierung einer spezifischen Spezies bedeutend schwieriger. Denn erstens bestehen in jeder Zelle multiple Spezies, welche alle die gleiche Aminosäure aufnehmen können, so daß ein Gemisch von über hundert ähnlichen Molekülen vorliegt, und zweitens unterscheiden sich diese nur wenig in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften. Am erfolgreichsten haben sich bisher zur Trennung der einzelnen Spezies Gegenstromverteilung, Verteilungschromatographie und die Kombination von Verteilungs- und Ionenaustauschchromatographie in Form der benzoyleierten DEAE-Cellulose- oder der «Reversed-phase chromatography» bewährt.

Transfer-Ribonukleinsäuren besitzen eine sehr kompakte Tertiärstruktur. Dies geht einerseits daraus hervor, daß sie mit Ausnahme des Anticodons und zu einem gewissen Grade der DHU-Schlinge sehr schlecht von Enzymen gespalten werden und daß sie andererseits eine sehr hohe Hyperchromizität aufweisen. Darunter versteht man die Erscheinung, daß bei sehr geordneter Struktur der Basen, d. h. bei einem ausgeprägten «base stacking», einer Stapelung der Basen übereinander, durch die Interaktion der  $\pi$ -Elektronen die Ultraviolettabsorption viel geringer ist, als dies einer gleichen Menge von freien Nukleotiden entsprechen würde. Dementsprechend nimmt bei einer Zerstörung dieser geordneten Struktur, z. B. durch Erhitzen, extreme pH-Bedingungen, Sprengung der Wasserstoffbrücken in konzentriertem Harnstoff, usw. die Ultraviolettabsorption stark zu. Unter den Nukleinsäuren besitzt nur die vollkommen geordnete Doppelspirale der DNS eine ebenso große Hyperchromizität wie die Transfer-Ribonukleinsäuren.

Bei dem Versuch, aus den bekannten Primärsequenzen die größten Basenpaarungsmöglichkeiten herauszuholen, zeigt sich eine erstaunliche Regelmäßigkeit im Aufbau, denn die Primärsequenzen lassen sich in allen Fällen so darstellen, daß sie ähnlich wie ein Kleeblatt aussehen (Abb. 6). Diese Faltung wird dadurch gerechtfertigt, daß immer die ersten sieben Nukleotide vom 5'-Ende her die Möglichkeit zu Basenpaarungen mit 7 Nukleotiden

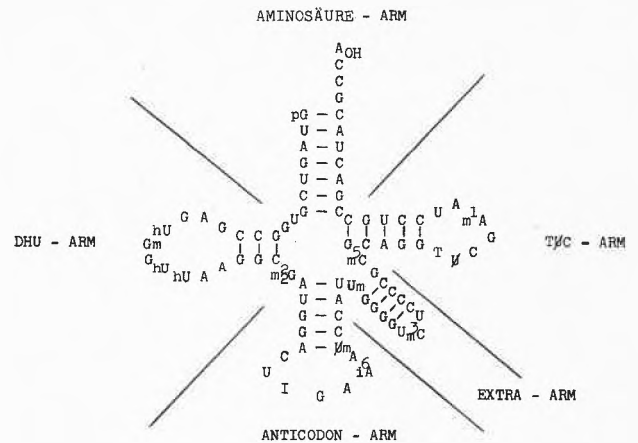


Abb. 6. Kleeblattmodell einer tRNA (Serin-tRNA aus Rattenleber<sup>4</sup>)

nahe beim 3'-Ende bieten. Anschließend an diese können rechts immer 5 Nukleotide unter Auslassung von 7 freien Nukleotiden 5 Basenpaare bilden, so daß eine Art Schlinge entsteht. Ebenso finden wir eine untere Schlinge mit 5 Basenpaaren und 7 freien Nukleotiden und links eine große Schlinge mit einer variablen Anzahl von freien Nukleotiden und entweder 3 oder 4 Basenpaaren. Diese einzelnen Abschnitte werden folgendermaßen bezeichnet (Abb. 6):

1. Aminosäure-Arm: Da alle Transfer-Ribonukleinsäuren am 3'-Ende die Sequenz C-C-A tragen, wobei die Veresterung der Aminosäure mit der Ribose des terminalen Adenosins erfolgt, ist dies der Abschnitt, der die Aminosäure trägt.
2. TYC-Arm: Die 7 freien Nukleotide dieses Arms sind besonders regelmäßig aufgebaut, denn die ersten drei vom 5'-Ende her sind immer das Ribonukleosid des Thymins, Pseudouridin und Cytidin, gefolgt von einem Purin und einem Adenosin, das in vielen Fällen am Stickstoff in Stellung 1 methyliert ist. Wegen dieser Ähnlichkeit im Aufbau wird diese Schlinge als «gemeinsamer» oder TYC-Arm bezeichnet.
3. Anticodon-Arm: Die 7 freien Nukleotide dieses Arms sind besonders exponiert. Sie werden bei einer partiellen enzymatischen Hydrolyse zuallererst gespalten. Andererseits sind nicht nur ganze tRNA-Moleküle, sondern auch längere Fragmente dieses Arms imstande, sich mit einem synthetischen «messenger» an das Ribosom zu binden<sup>5</sup>. Da ferner der genetische Code bekannt ist und die Basensequenz der drei mittleren Nukleotide immer der komplementären Basensequenz des genetischen Codes entspricht, ist anzunehmen, daß dieser Arm mit der messenger-Ribonukleinsäure in Beziehung tritt. Aus den Basenpaarungsmöglichkeiten von Inosin, das im Anti-

<sup>4</sup> M. STAEHELIN, H. ROGG, B. C. BAGUELEY, T. GINSBERG und W. WEHRLI, *Nature* 219 (1968) 1363.

<sup>5</sup> B. F. C. CLARK, S. K. DUBE und K. A. MARCKER, *Nature* 219 (1968) 484.

codon vorkommen kann, hat CRICK<sup>6</sup> auch die Fähigkeit von Transferribonukleinsäure erklärt, verschiedene Code-Triplets ablesen zu können.

4. Dihydrouridin-(DHU)-Arm: In diesem Arm der eine variable Länge aufweisen kann, sind praktisch alle Uracilbasen zu Dihydrouracil reduziert.
5. Extra-Arm: Zwischen dem T $\psi$ C-Arm und dem Anticodon-Arm liegt eine Region, die entweder nur 3 bis 5 Nukleotide umfassen kann, oder aber 13 bis 15 Nukleotide, wobei dann 3 bis 4 Basenpaare auftreten.

Entsprechend der Variabilität des Extra-Arms und der Anzahl Basenpaare im Dihydrouridin-Arm, können drei Typen von Transfer-Ribonukleinsäuren unterschieden werden<sup>6a</sup>:

1. t $\psi$ C-Moleküle mit 3 Basenpaaren im DHU-Arm und einem kurzen Extra-Arm,
2. t $\psi$ C-Moleküle mit 3 Basenpaaren im DHU-Arm und einem langen Extra-Arm,
3. t $\psi$ C-Moleküle mit 4 Basenpaaren im DHU-Arm und einem kurzen Extra-Arm.

Tabelle 2. Aminosäure-Arm

|                          |                                                  |
|--------------------------|--------------------------------------------------|
| Tyr <sup>yeast</sup> (B) | pC U C /U/ C G G ..... C C G /G/ G A G A C C A   |
| Tyr <sup>yeast</sup> (T) | pC U C U C G G ..... C C G A G A G A C C A       |
| Val <sup>yeast</sup> (B) | pC /G/ U U U C G ..... C G A A A /U/ C A C C A   |
| Val <sup>yeast</sup> (T) | pC /G/ U U U C G ..... C G A A A /U/ C A C C A   |
| Ile <sup>yeast</sup> (T) | pC G U C C C U ..... A G G G A A C C A C C A     |
| Ser <sup>yeast</sup> (B) | pC /G/ C A A C U ..... A G U U G /U/ C G C C A   |
| Ser <sup>rat</sup>       | pG U A G U C G ..... G G A C U A C G C C A       |
| Tyr <sup>E.coli</sup>    | pG G U G G G ..... C C C C A C C A C C A         |
| Leu <sup>E.coli</sup>    | pG C G A /A/ G G ..... C C /C/ U C G C A C C A   |
| Val <sup>E.coli</sup>    | pG G G U G A U ..... A U C A C C C C A C C A     |
| Phe <sup>yeast</sup> (B) | pG C G /G/ A U U ..... A A U /U/ C G C A C C A   |
| Phe <sup>wheat</sup>     | pG C G G /G/ G A ..... U C /A/ C C G C A C C A   |
| Phe <sup>E.coli</sup>    | pG C C C G G A ..... U C C G G G C A C C A       |
| Ala <sup>yeast</sup> (B) | pG /G/ C G /U/ G ..... C /U/ C G /U/ G C A C C A |
| Asp <sup>yeast</sup>     | pU C C G /U/ G A ..... U C /G/ C G G A G C C A   |
| Trp <sup>E.coli</sup>    | pA G G G C G ..... C G C C C C U G C C A         |
| Met <sup>E.coli</sup>    | pG G C U A C G ..... C G U A G C C A C C A       |
| Met <sup>F.E.coli</sup>  | pC G C G G G ..... C C C C G C A A C C A         |

1 2 3 4 5 6 7 ..... 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92

|                          |                                                                                |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Tyr <sup>yeast</sup> (B) | U A <sup>2</sup> G C C A - - A G hU hU - Gm G hU hU A A G G C m <sup>2</sup> G |
| Tyr <sup>yeast</sup> (T) | U <sup>1</sup> G C C A - - A G hU hU - Gm G hU hU A A G G C m <sup>2</sup> G   |
| Val <sup>yeast</sup> (B) | U <sup>1</sup> G G U C Y - - A G hU C - G G hU hU - A U G G C A                |
| Val <sup>yeast</sup> (T) | U <sup>1</sup> G G U C Y - - A G hU hU - G G hU C - A U G G C A                |
| Ile <sup>yeast</sup> (T) | U G G C C C - - A G hU hU - G G hU hU - A A G G C m <sup>2</sup> G             |
| Ser <sup>yeast</sup> (B) | U G G C C G - - A G hU - Gm G hU hU - A A G G C m <sup>2</sup> G               |
| Ser <sup>rat</sup>       | U G G C C G - - A G hU - Gm G hU hU - A A G G C m <sup>2</sup> G               |
| Tyr <sup>E.coli</sup>    | sU sU C C C G - - A G C - Gm G C C A A G G C A                                 |
| Leu <sup>E.coli</sup>    | U G G C C G - - A A hU hU - G G hU A - G A C G C G                             |
| Val <sup>E.coli</sup>    | sU A G C U C - - A G C hU - G G G - - A G A G C A                              |
| Phe <sup>yeast</sup> (B) | U A <sup>2</sup> G C U C - - A G hU hU - G G G - - A G A G C m <sup>2</sup> G  |
| Phe <sup>wheat</sup>     | U A <sup>2</sup> G C U C - - A G hU hU - G G G - - A G A G C m <sup>2</sup> G  |
| Phe <sup>E.coli</sup>    | U A G C U C - - A G hU C - G G hU - - A G A G C A                              |
| Ala <sup>yeast</sup> (B) | U <sup>1</sup> G G C G C G U A G hU C - G G hU - - A G C G C m <sup>2</sup> G  |
| Asp <sup>yeast</sup>     | U A G U U Y - - A A hU - - G G hU C - A G A A U G                              |
| Trp <sup>E.coli</sup>    | sU A G C U C - - A A hU hU - G G hU - - A G A G C A                            |
| Met <sup>E.coli</sup>    | sU A G C U C - - A G hU hU - Gm G hU hU - A G A G C A                          |
| Met <sup>F.E.coli</sup>  | sU G G A G C - - A G C C U G G hU - - A G C U C G                              |

8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31

Tabelle 3. T $\psi$ C-Arm

|                          |                                                                 |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Tyr <sup>yeast</sup> (B) | G G G C G T Y C G <sup>1</sup> A C U C G C C C -                |
| Tyr <sup>yeast</sup> (T) | G G G C G T Y C G <sup>1</sup> A A U C G C C C -                |
| Val <sup>yeast</sup> (B) | C C C A G T Y C G <sup>1</sup> A U C C U G G G -                |
| Val <sup>yeast</sup> (T) | C C C A G T Y C G <sup>1</sup> A U C C U G G G -                |
| Ile <sup>yeast</sup> (T) | A G C A G T Y C G <sup>1</sup> A U C C U G C U -                |
| Ser <sup>yeast</sup> (B) | G C A G G T Y C G <sup>1</sup> A A U C C U G C -                |
| Ser <sup>rat</sup>       | G C A G G T Y C G <sup>1</sup> A A U C C U G C -                |
| Tyr <sup>E.coli</sup>    | G A A G G T Y C G A A U C C U U C -                             |
| Leu <sup>E.coli</sup>    | G G G G G T Y C A A G U C C C C C -                             |
| Val <sup>E.coli</sup>    | G /G/ C G G T Y C G A U C C C G /U/ C -                         |
| Phe <sup>yeast</sup> (B) | m <sup>5</sup> C U G U G T Y C G <sup>1</sup> A U C C A C A G - |
| Phe <sup>wheat</sup>     | G C G U G T Y C G <sup>1</sup> A U C C A C A G -                |
| Phe <sup>E.coli</sup>    | C U /U/ G G T Y C G A U U C C /G/ A G -                         |
| Ala <sup>yeast</sup> (B) | U C C G G T Y C G A U U C C G G A -                             |
| Asp <sup>yeast</sup>     | m <sup>5</sup> C G G G G T Y C A A U U C C C C G -              |
| Trp <sup>E.coli</sup>    | G /G/ G A G T Y C G A A U C U C /U/ C -                         |
| Met <sup>E.coli</sup>    | A C /A/ G G T Y C G A A U C C /C/ G U -                         |
| Met <sup>F.E.coli</sup>  | G /U/ C/ G G T Y C A A A U C C G /G/ C -                        |

64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81

Tabelle 4. Anticodon-Arm

|                          |                                                                      |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Tyr <sup>yeast</sup> (B) | m <sup>2</sup> G C A A G A C U G Y A <sup>6</sup> A Y C U U G A A    |
| Tyr <sup>yeast</sup> (T) | m <sup>2</sup> G Y C A G A C U G Y A <sup>6</sup> A Y C U U G A A    |
| Val <sup>yeast</sup> (B) | A Y C U G C Y U I A C A C G C A G A A                                |
| Val <sup>yeast</sup> (T) | A Y C U G C Y U I A C A C G C A G A A                                |
| Ile <sup>yeast</sup> (T) | m <sup>2</sup> G Y G G U G C U I A U C P A C G C C A A               |
| Ser <sup>yeast</sup> (B) | m <sup>2</sup> G A A A G A Y U I G A <sup>6</sup> A Y C U U U U m    |
| Ser <sup>rat</sup>       | m <sup>2</sup> G A Y G G A mC U I G A <sup>6</sup> A Y C C C A U U m |
| Tyr <sup>E.coli</sup>    | A C C A G A C U X G U A <sup>6</sup> A Y C U G C C                   |
| Leu <sup>E.coli</sup>    | G C U A /G/ C U U C A G G* Y G /Y/ U A G U                           |
| Val <sup>E.coli</sup>    | A C C U C C C U X A C <sup>6</sup> A G G A G G G                     |
| Phe <sup>yeast</sup> (B) | m <sup>5</sup> G C C A G A Cm U Gm A A Y A Y C U G G A               |
| Phe <sup>wheat</sup>     | m <sup>5</sup> G Y C A G A Cm U Gm A A Y A Y C U G G A               |
| Phe <sup>E.coli</sup>    | A G G G G A Y U G A A <sup>6</sup> A Y C C C C G                     |
| Ala <sup>yeast</sup> (B) | m <sup>2</sup> G C U C C C U U I G C mI Y G G G A G A                |
| Asp <sup>yeast</sup>     | G G G C /G/ C Y U G U C m <sup>2</sup> C G /U/ G C C A               |
| Trp <sup>E.coli</sup>    | A C C G G U Cm U C C A A* A A C C G G G                              |
| Met <sup>E.coli</sup>    | A C A U C A C U X C A U X A Y G A U G G                              |
| Met <sup>F.E.coli</sup>  | G U C G G G Cm U C A U A A C C C G A A                               |

31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49

Die Primärsequenz der bisher in ihrer Struktur aufgeklärten Transfer-Ribonukleinsäuren sind in den Tabellen 2 bis 6 wiedergegeben. Das Gesamtmolekül wurde in die

Tabelle 5. Dihydrouridin-(DHU)-Arm

<sup>6</sup> F. H. C. CRICK, *J. Mol. Biol.* 19 (1966) 548.<sup>6a</sup> M. STAHELIN, *Experientia* 27 (1971) 1.

Tabelle 6. Extra-Arm

|                          |    |          |          |          |          |   |                  |          |   |          |          |          |          |                  |                  |
|--------------------------|----|----------|----------|----------|----------|---|------------------|----------|---|----------|----------|----------|----------|------------------|------------------|
| Tyr <sup>yeast</sup> (B) | A  | -        | -        | -        | -        | G | A                | hU       | - | -        | -        | -        | -        | m <sup>5</sup> C |                  |
| Tyr <sup>yeast</sup> (T) | A  | -        | -        | -        | -        | C | A                | hU       | - | -        | -        | -        | -        | m <sup>5</sup> C |                  |
| Val <sup>yeast</sup> (B) | A  | -        | -        | -        | -        | C | -                | hU       | - | -        | -        | -        | -        | m <sup>5</sup> C |                  |
| Val <sup>yeast</sup> (T) | A  | -        | -        | -        | -        | C | -                | -        | - | -        | -        | -        | -        | m <sup>5</sup> C |                  |
| Ile <sup>yeast</sup> (T) | A  | -        | -        | -        | -        | G | A                | hU       | - | -        | -        | -        | -        | m <sup>5</sup> C |                  |
| Ser <sup>yeast</sup> (B) | Um | <u>G</u> | <u>G</u> | <u>G</u> | <u>C</u> | U | <u>C</u>         | U        | - | <u>G</u> | <u>C</u> | <u>C</u> | <u>C</u> | G                | m <sup>5</sup> C |
| Ser <sup>rat</sup>       | Um | <u>G</u> | <u>G</u> | <u>G</u> | <u>G</u> | U | m <sup>5</sup> C | U        | - | <u>C</u> | <u>C</u> | <u>C</u> | <u>C</u> | G                | m <sup>5</sup> C |
| Tyr <sup>E.coli</sup>    | C  | -        | <u>G</u> | <u>U</u> | <u>C</u> | A | <u>U</u>         | <u>C</u> | - | <u>G</u> | <u>A</u> | <u>C</u> | <u>U</u> | U                | C                |
| Leu <sup>E.coli</sup>    | U  | <u>G</u> | <u>U</u> | <u>C</u> | <u>C</u> | U | U                | A        | C | <u>G</u> | <u>G</u> | <u>A</u> | <u>C</u> | G                | U                |
| Val <sup>E.coli</sup>    | G  | -        | -        | -        | -        | G | m <sup>7</sup> G | U        | - | -        | -        | -        | -        | -                | C                |
| Phe <sup>yeast</sup> (B) | A  | -        | -        | -        | -        | G | m <sup>7</sup> G | U        | - | -        | -        | -        | -        | -                | C                |
| Phe <sup>wheat</sup>     | A  | -        | -        | -        | -        | G | m <sup>7</sup> G | hU       | - | -        | -        | -        | -        | -                | C                |
| Phe <sup>E.coli</sup>    | G  | -        | -        | -        | -        | U | m <sup>7</sup> G | X        | - | -        | -        | -        | -        | -                | C                |
| Ala <sup>yeast</sup> (B) | A  | -        | -        | -        | -        | G | -                | hU       | - | -        | -        | -        | -        | -                | C                |
| Asp <sup>yeast</sup>     | A  | -        | -        | -        | -        | G | -                | A        | - | -        | -        | -        | -        | -                | U                |
| Trp <sup>E.coli</sup>    | G  | -        | -        | -        | -        | U | m <sup>7</sup> G | U        | - | -        | -        | -        | -        | -                | U                |
| Met <sup>E.coli</sup>    | G  | -        | -        | -        | -        | G | m <sup>7</sup> G | X        | - | -        | -        | -        | -        | -                | C                |
| Met <sup>F.E.coli</sup>  | A  | -        | -        | -        | -        | G | A                | U        | - | -        | -        | -        | -        | -                | C                |

49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63

einzelnen Arme unterteilt, wobei die unterstrichenen Nukleotide immer den Basenpaarungen im Stiel der jeweiligen Schlinge entsprechen. Aus einem Vergleich der verschiedenen Sequenzen geht hervor, daß alle Moleküle außer der Möglichkeit der Basenpaarungen, wie sie im zweidimensionalen Kleeblattmodell wiedergegeben werden können, noch sehr viel weitere gemeinsame Merkmale zeigen. Es ist nun anzunehmen, daß diese Nukleotide bei der dreidimensionalen Faltung des Moleküls eine wichtige Rolle spielen.

Die im letzten Jahr gemachte Beobachtung, daß Transfer-Ribonukleinsäuren kristallisiert werden können, hat große Hoffnungen erweckt, daß es möglich sei, durch Röntgenbrechungsanalysen die räumliche Struktur dieser Moleküle zu ermitteln. Alle bisherigen Analysen haben jedoch nur gezeigt, daß das Molekül aus zwei sehr nahe übereinanderliegenden Doppelspiralen besteht. Diese kann man sich unter Verwendung der von LEVITT<sup>7</sup> formulierten Basenpaarungen so vorstellen, wie dies an einem Modell der von uns in ihrer Primärstruktur aufgeklärten Leber-Serin-*t*RNA<sup>4</sup> in Abb. 7 dargestellt ist.

Versuche, durch chemische Modifikation der Transfer-Ribonukleinsäuren Einblick in die funktionelle Bedeutung einzelner Gruppen zu erlangen, haben erstaunlicherweise wenig gezeigt, indem entweder mehrere Funktionen gleichzeitig erloschen oder aber die Funktion kaum beeinträchtigt wurde. Dagegen wurde in letzter Zeit ein neuer Weg beschritten. Es wurde kürzlich darüber berichtet, daß es zum erstenmal gelungen sei, ein Gen chemisch zu synthetisieren<sup>8</sup>. Bei diesem Gen handelt es sich um die einer *t*RNA komplementäre Desoxyribonukleinsäure. Daß Transfer-Ribonukleinsäuren tatsächlich Genprodukte sind, mit denen sich auch genetisch arbeiten läßt, haben kürzliche Arbeiten der Gruppe von JOHN SMITH in Cambridge gezeigt<sup>9,10</sup>. Der biologi-

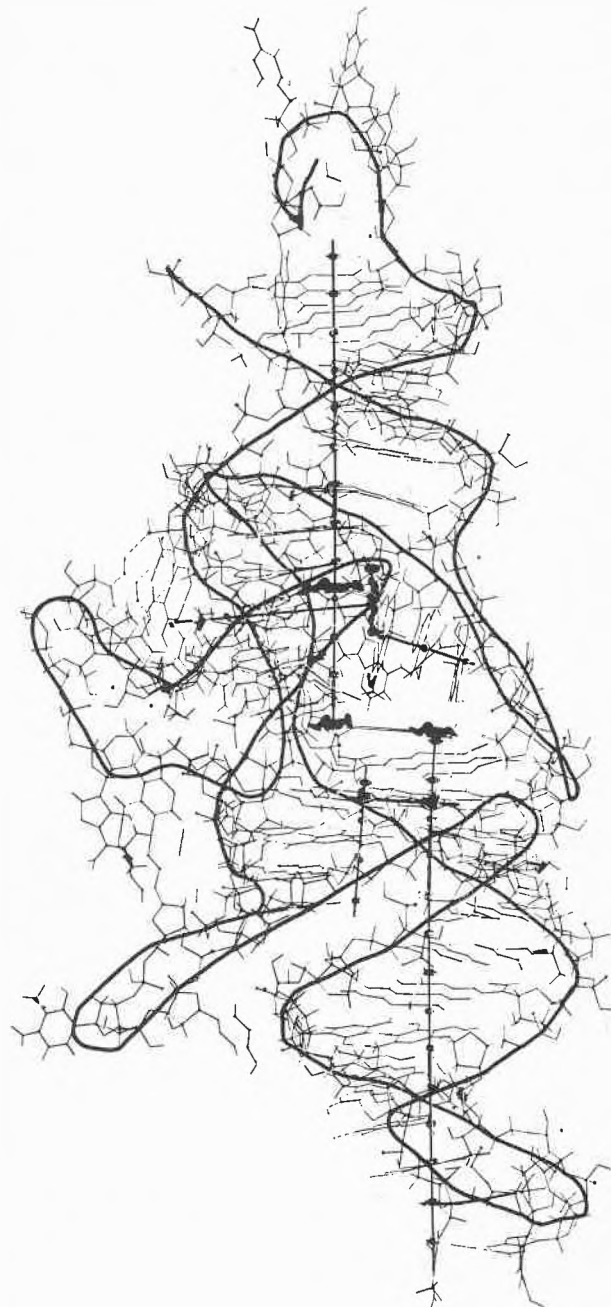


Abb. 7. Räumliches Modell der Serin-*t*RNA<sup>4</sup>, das zeigen soll, wie eine Transfer-Ribonukleinsäure entsprechend ihren Basenpaarungsmöglichkeiten gefaltet sein könnte

sche Hintergrund dieser Arbeiten ist folgender: Die DNS eines Bakteriophagen, eines Virus, läßt sich so mutieren, daß das Virus in einem normalen Bakterium nicht mehr wächst. In gewissen Bakterien, sogenannten Suppressorstämmen, die ihrerseits auch mutiert sind, können sie aber trotzdem wachsen. Dieses Phänomen hat folgende Erklärung. Die DNS des Virus hat eine Mutation erlitten,

<sup>7</sup> M. LEVITT, *Nature* 224 (1969) 759.

<sup>8</sup> H. G. KHORANA, *Nature* 227 (1970) 27.

<sup>9</sup> J. N. ABELSON, M. L. GEFTER, L. BARNETT, A. LANDY, R. L. RUSSELL und J. D. SMITH, *J. Mol. Biol.* 47 (1970) 15.

<sup>10</sup> J. D. SMITH, L. BARNETT, S. BRENNER und R. L. RUSSELL, *J. Mol. Biol.*, im Druck.

bei der die Information für eine bestimmte Aminosäure durch die Information für ein Kettenende ersetzt wurde, beispielsweise ein U-A-C, das Code-Zeichen für Tyrosin, in U-A-G, das Code-Zeichen für ein Kettenende, umgewandelt worden ist. In den mutierten Bakterien andererseits ist das Gen einer *tRNA* so mutiert worden, daß im Anticodon nun nicht mehr die für U-A-C, sondern die für U-A-G komplementären Basen vorliegen, d.h. ein G durch ein C ersetzt ist. Dadurch kann im mutierten Bakterium die Information des mutierten Phagen wieder richtig abgelesen werden. Daß dies tatsächlich der Fall ist, konnten ABELSON und Mitarbeiter<sup>9</sup> durch die Sequenzanalyse der isolierten Suppressor-*tRNA*s aus einem mutierten Bakterium beweisen. Sie sind nun aber einen Schritt weitergegangen, indem sie durch weitere Mutationen Bakterien herauszuzüchten versuchten, die in der Ablesung der «falschen» Information weniger tüchtig waren. Dies geschah in der Hoffnung, daß diese weiteren Mutationen dadurch zustande kommen, daß zwar das Anticodon immer noch gleich verändert ist und das Code-Zeichen für das Kettenende ablesen kann, daß aber dabei weitere Veränderungen an der Transfer-Ribonukleinsäure auftreten, die dann möglicherweise über die Funktion einzelner Stellen sowie auch über die an der tertiären Struktur beteiligten Basenpaarungen Aufschluß geben können. Tatsächlich sind auch aus einer ganzen

Anzahl solcher weiter mutierten Bakterien Transfer-Ribonukleinsäuren isoliert worden, bei denen ein Basenaustausch an anderen Stellen des Moleküls stattgefunden hat.

Dabei hat sich folgendes gezeigt:

1. Bereits der Austausch einer einzigen Base in einer basengepaarten Region beeinträchtigt die Funktionstüchtigkeit des Moleküls. Diese kann aber durch eine zweite komplementäre Mutation wieder aufgehoben werden, so daß also ein Molekül, das in einer basengepaarten Region ein A-U-Basenpaar besitzt, ebenso funktionstüchtig sein kann wie das gleiche Molekül, das an dieser Stelle ein G-C-Basenpaar besitzt.
2. Änderungen der Basensequenz im DHU-Arm beeinträchtigen zwar nicht die enzymatische Veresterung mit der Aminosäure, dagegen sind diese Moleküle nicht mehr in der Lage, sich gleich gut an das Ribosom anzulagern.
3. Basenänderungen in der Nähe des Anticodons beeinträchtigen die Bindung an die messenger-RNS.

Diese kurzen Hinweise sollen zeigen, daß es möglich ist, durch gezielte biologische Versuche zu chemisch modifizierten Makromolekülen zu gelangen, deren Analyse dann über die Funktionen einzelner Teile des Moleküls Aufschluß geben kann.

## Plastidiale DNS und extrachromosomale Vererbung\*

Von A. BOSCHETTI

Institut für organische Chemie der Universität, Länggäßstraße 7, CH-3000 Bern

### Summary

The importance of the plastidial DNA for the cells, especially in connection with the extrachromosomal heredity, is reviewed. Different findings have led to the conclusion that the chloroplasts contain hereditary information. Particularly the plastidial DNA, a so-called satellite DNA, which is linear and which is mainly characterised through its GC-content, could be isolated. An insight into the information content of this DNA can be gained through renaturation and hybridisation experiments. The role, which the plastidial DNA plays in the cell function, is still dubious. There are several experimental evidences of replication and transcription of plastidial DNA, but hypotheses concerning the translation and also the autonomy of the chloroplast remain speculative.

Unseren heutigen Kenntnissen entsprechend müssen wir in der plastidialen DNS (DNS der Chloroplaste, im folgenden mit P-DNS abgekürzt), der mitochondrialen und den anderen cytoplasmatischen DNS-Sorten die molekulare Grundlage der extrachromosomalen Ver-

erbung suchen. Die Problematik um die P-DNS<sup>1</sup> ist daher eng mit einer Frage verknüpft, deren Tragweite man gegenwärtig noch kaum ermessen kann, nämlich mit der Frage nach dem Wesen und der Bedeutung der extrachromosomalen Vererbung für die Lebensvorgänge und insbesondere für deren Regulation.

### 1 Die extrachromosomale Vererbung<sup>2</sup>

Am Anfang der Forschungen über extrachromosomale (auch nicht-chromosomale oder cytoplasmatische) Vererbung – und damit indirekt auch am Anfang der Arbeiten über nicht-chromosomale DNS – steht eine Ziervarie-

<sup>1</sup> Vgl. z. B. Übersichtsarbeiten über P-DNS von T. IWAMURA, *Progr. Nucl. Acid Res.* 5 (1966) 133; S. GRANICK und A. GIBOR, *Progr. Nucl. Acid Res.* 6 (1967) 143; R. M. SMILLIE und N. S. SCOTT, *Progr. Molec. Subcell. Biol.* 1 (1969) 138.

<sup>2</sup> Monographien über extrachromosomale Vererbung: R. HAGEMANN, *Plasmatische Vererbung*, VEB Gustav Fischer, Jena 1964; J. L. JINKS, *Extrachromosomale Vererbung* (deutsche Übersetzung), Verlag Gustav Fischer, Stuttgart 1967.

\* Vorgetragen am Symposium über Biopolymere, veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband, 26. bis 28. August 1970 in Bern.

tät der Mexikanischen Wunderblume, *Mirabilis jalapa albomaculata*, welche sich durch ihre gelblich-weiße Blattscheckung auszeichnet. C. CORRENS, einer der Wiederentdecker der Mendelschen Erbgregeln, beschrieb 1909 an dieser Pflanze zum erstenmal die extrachromosomale Vererbung<sup>3</sup>.

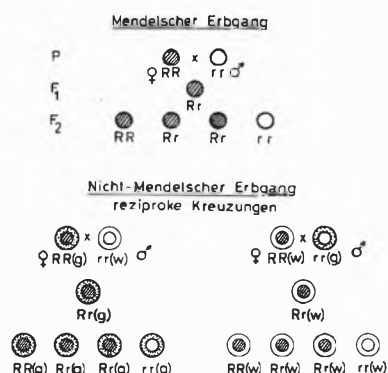


Abb. 1. Erbgang der Blütenfarbe und Blattscheckung bei *Mirabilis jalapa albomaculata* nach CORRENS (innerer Kreis schraffiert = rote Blüten; innerer Kreis leer = weiße Blüten; äußerer Kreis punktiert = grüne Blätter; äußerer Kreis leer = gescheckte Blätter; R bzw. r = dominantes Allel für rote bzw. rezessives für weiße Blüten; g bzw. w = extrachromosomale Gene für grüne bzw. weißgescheckte Blätter; P = Eltern; F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub> = erste und zweite Filialgeneration)

Die in Abb. 1 schematisch dargestellten Resultate einer Kreuzungsanalyse von CORRENS zeigen, daß das Merkmal «Blattscheckung» nicht den Mendelschen Regeln gehorcht. Während in Kreuzungen von homozygot weißblütigen mit homozygot rotblütigen Pflanzen das dominante Merkmal «rote Blüten» und das rezessive «weiße Blüten» gemäß den Mendelschen Regeln stets im Verhältnis 3 : 1 aufspalten, weist das Merkmal «Blattscheckung» kein solches Verhältnis auf. Zudem zeigen reziproke Kreuzungen, daß die Blattfarbe nur durch die mütterliche Pflanze bestimmt wird, daß also Reziprokenunterschiede bestehen. Aus diesen Resultaten folgte CORRENS, daß die Blattscheckung nicht durch die Chromosomen, sondern extrachromosomal vererbt wird.

Neben den beiden beschriebenen Phänomenen, dem Nicht-Mendeln und den Reziprokenunterschieden, tritt bei der extrachromosomalen Vererbung häufig noch als drittes Charakteristikum eine Entmischung der Merkmalsträger auf. Eine solche Entmischung wurde an einem weißrandigen Geranium, *Pelargonium zonale albomarginatum*, 1909 von E. BAUR erstmals untersucht<sup>4</sup>. Auch hier weist die Blattscheckung einen nicht-chromosomalen Erbgang auf. Auf Grund genetischer und histologischer Untersuchungen schloß BAUR, daß eine gescheckte Pflanze aus einer Zygote entstanden sein müsse, welche zwei Sorten von Chloroplasten enthielt.

Die eine Sorte war normal grün, während die andere zu Weiß mutiert war. Im Verlaufe der Zellteilungen und

des Wachstums hatten sich diese Chloroplasten vermehrt und zufallsmäßig auf die Tochterzellen verteilt. Dabei trat mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit der Fall ein, daß in eine Zelle nur mutierte weiße, in eine andere nur normale grüne gelangten. Aus den rein weißen Zellen entwickelte sich dann das weiße Pflanzengewebe, aus den grünen die grünen Pflanzenteile.

Dieser Befund führte BAUR zum Postulat, daß die Chloroplasten nicht nur Merkmalsträger, sondern zugleich auch Träger der Erbinformation «weißer Blattrand» seien. Seither ist dieses Postulat durch neuere Befunde erhärtet worden.

## 2 Chloroplasten als Erbträger

### 2.1 Der Chloroplast der höheren Pflanzen<sup>5</sup>

Chloroplasten nennt man die grünen, chlorophyllhaltigen Zellorganelle. Lichtmikroskopisch sind beispielsweise in Spinatblattzellen 10 bis 20 Chloroplasten als grüne, ellipsoide Körperchen von etwa 3 bis 8 µ Durchmesser zu erkennen.

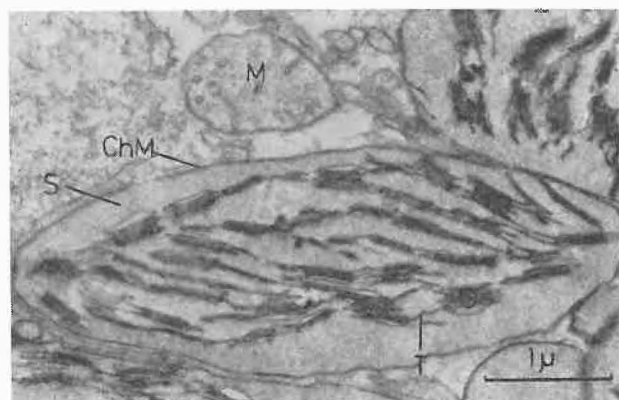


Abb. 2. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Dünnschnittes durch eine Blattzelle von *Spirodela oligorrhiza* (KMnO<sub>4</sub>-Fixierung, Aufnahme von J. RUFENER, Bern). ChM = Chloroplastenmembran, S = Stroma, T = Thylakoide, G = Granum, M = Mitochondrium)

Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Dünnschnitten durch Chloroplasten (Abb. 2) zeigen deren charakteristische Feinstruktur. Der Chloroplast ist umgeben von einer Doppelmembran. Im Innern, eingebettet in das elektronenoptisch fast leere Stroma, finden sich die sogenannten Thylakoide, das sind als Doppellamellen erkennbare, flache, sackartige Strukturen. Diese Thylakoide können stellenweise mehrfach übereinander gelagert sein und die sogenannte Grana bilden.

Die chemische Zusammensetzung der Chloroplasten ist in großen Zügen in Tabelle I wiedergegeben. Zu beachten ist insbesondere, daß auch geringe Mengen Nukleinsäuren vorhanden sind.

<sup>3</sup> C. CORRENS, Z. indukt. Abstamm.-Vererb.lehre 1 (1909) 291.

<sup>4</sup> E. BAUR, Z. indukt. Abstamm.-Vererb.lehre 1 (1909) 330, 3 (1910) 34.

<sup>5</sup> Übersichtswerke über Chloroplasten: T. W. GOODWIN, Biochemistry of Chloroplasts, Vol. I und II, Academic Press, 1966/67; J. T. O. KIRK und R. A. E. TILNEY-BASSETT, The Plastids, Freeman, 1967.

Tabelle I. Chemische Zusammensetzung von Spinat-Chloroplasten<sup>6</sup>

| Stoffklasse   | Gehalt in % des Trockengewichtes |
|---------------|----------------------------------|
| Proteine      | 69                               |
| lösliche      | 31                               |
| unlösliche    | 38                               |
| Lipide        | 21                               |
| Nukleinsäuren | 1 bis 8                          |
| DNS           | 0,02 bis 0,1                     |
| RNS           | 1,0 bis 7,5                      |
| Kohlenhydrate | variabel                         |

Falls nun ein Chloroplast gemäß dem Postulat von BAUR Erbinformation enthält, muß er folgenden Bedingungen genügen:

- a) Er muß eine somatische Kontinuität aufweisen, d.h. er muß sich durch Knospung oder Teilung vermehren und auf die Tochterzellen übertragen können.
- b) Er muß eine genetische Kontinuität besitzen. Seine Erbinformation muß über Generationen erhalten und übertragen werden können.
- c) Diese Erbinformation muß in irgendeiner Weise im Chloroplasten gespeichert sein. Nach unseren heutigen Vorstellungen kommt als Informationsträger besonders DNS in Frage.

## 2.2 Zur somatischen Kontinuität der Chloroplasten

Tatsächlich entstehen Chloroplasten nicht *de novo*, sondern entweder aus kleinen, wenig differenzierten Proplastiden oder durch Teilung vollständig ausgebildeter Chloroplasten. Während die Entstehung der Proplastiden wegen der Schwierigkeit, sie zu identifizieren, noch nicht geklärt ist, weiß man über die Chloroplastenteilung gut Bescheid. Bereits 1882 beschrieb STRASSBURGER eine Teilung von Chloroplasten der fadenförmigen Grünalge *Spirogyra*. GREEN gelang es 1964 sogar, eine Chloroplastenteilung bei der Grünalge *Nitella* zu filmen, in deren Verlauf aus 8 Chloroplasten deren 18 entstanden<sup>7</sup>.

## 2.3 Zur genetischen Kontinuität der Chloroplasten

Eine genetische Kontinuität der Chloroplasten konnte bis heute noch nie streng bewiesen werden. Der Grund liegt darin, daß man von keinem extrachromosomalen Erbmerkmal mit Sicherheit weiß, ob es tatsächlich durch Chloroplasten und nicht vielleicht doch durch andere cytoplasmatische Erbträger vererbt wird. Um die genetische Kontinuität der Chloroplasten nachzuweisen, müßte man eine Antwort finden auf die konkrete Frage: Gibt es biochemische Eigenschaften, welche, un-

abhängig vom Zellkern, einzig durch die Chloroplasten bestimmt werden? Im folgenden soll gezeigt werden, wie weit man bisher in der Beantwortung dieser Frage gekommen ist.

Neben der beschriebenen Entmischung zweier Chloroplastensorten weisen auch andere Befunde, wofür hier zwei Beispiele erwähnt werden, deutlich auf eine genetische Kontinuität der Chloroplasten hin.

Nach Bestrahlung der einzelligen Grünalge *Euglena* durch UV-Licht bleichen die Zellen irreversibel aus. Auch die Nachkommen bleiben weiß, und man kann keine Chloroplasten mehr feststellen. Das Aktionspektrum der UV-Bestrahlung hat ein Maximum bei 260 nm, das dem Absorptionsspektrum der Nukleinsäuren entspricht<sup>8</sup>. Unter Verwendung eines Mikrostrahles von 1  $\mu^2$  Durchmesser gelang es GIBOR und GRANICK zu zeigen, daß *Euglena*-Zellen nur nach Bestrahlung des Cytoplasmas, nicht aber der Kernregion, ausbleichen<sup>9</sup>. Es muß also im Cytoplasma und nicht im Kern eine UV-Mutation stattgefunden haben. Da *Euglenen* sich nur asexuell vermehren, kann die Vererbungsart dieses Farbdefektes nicht untersucht werden.

Für genetische Untersuchungen eignet sich die einzellige, begeißelte Grünalge *Chlamydomonas reinhardtii* besser. Sie enthält nur einen einzigen, becherförmigen Chloroplasten, der wie mit Fingern den Zellkern umfaßt. Die Chloroplasten von Grünalgen enthalten keine Grana, hingegen oft das Pyrenoid, an dem die Stärkebildung beginnt (Abb. 3).

Von diesem Organismus konnten SAGER *et al.*<sup>10</sup> sowie GILLHAM<sup>11</sup> verschiedene Mutanten herstellen, deren

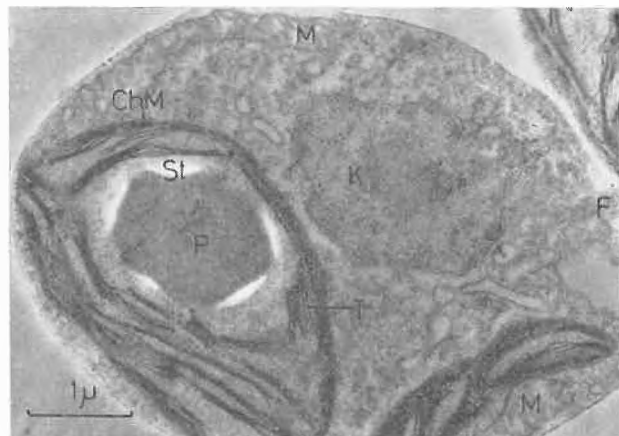


Abb. 3. Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Dünnschnittes durch eine Zelle von *Chlamydomonas reinhardtii* ( $\text{OsO}_4$ -Fixierung). ChM = Chloroplastenmembran, T = Thylakoide, P = Pyrenoid, St = Stärkekorner, K = Zellkern mit Membran und Nucleolus, M = Mitochondrium, F = Geißelansatz

<sup>8</sup> H. LYMAN, H. T. EPSTEIN und J. A. SCHIFF, *Biochim. Biophys. Acta* 50 (1961) 301.

<sup>9</sup> A. GIBOR und S. GRANICK, *J. Cell Biol.* 15 (1962) 599.

<sup>10</sup> R. SAGER und Y. Tsubo, *Z. Vererbungsl.* 92 (1961) 430; R. SAGER und Z. RAMANIS, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* 50 (1963) 260; R. SAGER, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* 40 (1954) 356.

<sup>11</sup> N. W. GILLHAM, *Genetics* 52 (1965) 529.

<sup>6</sup> Nach J. T. O. KIRK und R. A. E. TILNEY-BASSETT, *Freeman*, 1967, S. 6ff.

<sup>7</sup> P. B. GREEN, *Amer. J. Bot.* 51 (1964) 334.



Merkmal extrachromosomal vererbt wird. Es handelt sich dabei neben zwei Acetat-bedürftigen Stämmen um gewisse Antibiotikaresistenzen bzw. -bedürfnisse. Auch wir konnten extrachromosomal vererbte Streptomycinresistenzen in *Chlamydomonas reinhardi* erzeugen. Diese Merkmale zeigen einen nicht-Mendelschen Erbgang mit ausgesprochenem Reziprokenunterschied (Abb. 4), indem sie nur vom Plus-Stamm, und zwar (mit seltenen Ausnahmen) auf alle Nachkommen, übertragen werden.

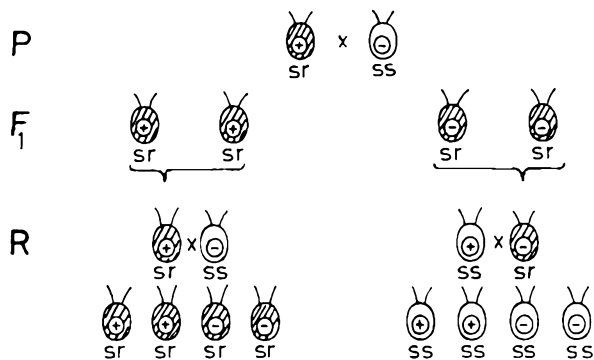


Abb. 4. Erbgang eines extrachromosomalen Merkmalsunterschiedes bei *Chlamydomonas reinhardi*. sr = Streptomycinresistenz (schraffiert), ss = Streptomycinempfindlichkeit, + und - : Kreuzungstypen («Geschlecht»), P = Eltern, F<sub>1</sub> = erste Filialgeneration, R = reziproke Rückkreuzungen

Durch kurze UV-Bestrahlung der Plus-Gameten vor der Kopulation gelang es jedoch SAGER und RAMANIS<sup>12</sup>, künstlich Ausnahmezygoten herzustellen, welche die extrachromosomalen Erbanlagen beider Eltern gleichzeitig enthalten und auf die Nachkommen übertragen. Sie sind also extrachromosomal heterozygot. In den Nachkommen entmischen sich diese Merkmale mit einer ganz bestimmten Rate. Zudem konnten neue, durch Rekombination extrachromosomaler Gene entstandene Stämme isoliert werden. Kürzlich konnten SAGER und RAMANIS<sup>13</sup> auf Grund der Rekombinationshäufigkeit und auch der Entmischungsgeschwindigkeit acht extrachromosomale Gen-Loci kartieren. Bemerkenswert ist, daß sie linear angeordnet sind und daß an einem Ende ein «attachement point» analog dem Centromer der Chromosomen definiert werden kann.

Solche Befunde, wie das Ausbleichen von *Euglena*-Zellen nach UV-Bestrahlung des Cytoplasmas und die Kartierung extrachromosomaler Gene, weisen deutlich darauf hin, daß Nukleinsäuren auch Träger der extrachromosomalen Erbinformation sind.

## 2.4 Zum cytologischen Nachweis von DNS und DNS-Synthese in Chloroplasten

Nachdem sich durch cytochemische Farbreaktionen das Vorhandensein von DNS in Chloroplasten nicht eindeutig hatte nachweisen lassen, konnten 1962 RIS und

PLAUT<sup>14</sup> licht- und elektronenoptisch überzeugend die plastidiale DNS in *Chlamydomonas*, später auch in *Anthoceros* (Lebermoos), *Elodea* (Wasserpest) und *Zea mays* (Mais) nachweisen. Nach Kontrastierung von Dünnschnitten mittels Uranylacetat beobachteten sie im Elektronenmikroskop «helle Stellen», welche 25 bis 30 Å dicke Fibrillen enthielten. Diese Fibrillen ähneln denjenigen im Nukleoplasma von Bakterien<sup>15</sup> und sind nach DNase-Behandlung nicht mehr nachweisbar. Die Befunde von RIS und PLAUT sind mehrfach reproduziert worden.

Daß DNS in Chloroplasten auch synthetisiert wird, wurde durch den Einbau von tritisiertem Thymidin, einem spezifischen DNS-Baustein, nachgewiesen. Obwohl viele Pflanzen Thymidin nur schlecht oder überhaupt nicht einbauen<sup>16</sup>, konnten SWIFT und Mitarbeiter<sup>17</sup> mit Mikroautoradiographie die Markierung der Chloroplasten zeigen. SPENCER und WHITFIELD<sup>18</sup> gelang es, <sup>3</sup>H-Thymidin-Triphosphat in Gegenwart der anderen Triphosphonukleotide in isolierte Spinachchloroplasten einzubauen. Dieser Einbau wird durch DNase und Actinomycin D gehemmt. Damit scheint das Vorkommen von DNS-Polymerase, welche spezifisch durch Actinomycin D gehemmt wird, in Chloroplasten gesichert.

Ein anderer, eleganter Beweis dafür, daß DNS auch außerhalb des Zellkerns synthetisiert wird, gelingt mit der riesigen, einzelligen Grünalge *Acetabularia*. Diese Alge kann eine Länge von einigen Zentimetern erreichen. Wenn man den unteren, den Zellkern enthaltenden Drittel der Zelle wegschneidet, kann der kernlose, chloroplastenhaltige obere Teil noch mehrere Monate am Leben erhalten bleiben<sup>19</sup>. <sup>3</sup>H-Thymidin wird nun in solche entkernte *Acetabularien* und in deren Chloroplasten-DNS eingebaut. Folglich muß auch in diesem Falle außerhalb des Zellkerns, vermutlich in den Chloroplasten, DNS-Polymerase vorhanden sein.

## 3 Isolierung von plastidialer DNS

Fast gleichzeitig mit dem cytologischen Nachweis der plastidialen DNS gelang auch deren Isolierung. Eine der ersten Arbeiten auf diesem Gebiet stammt von CHUN, VAUGHAM und RICH<sup>20</sup>, welche DNS aus *Spinacea oleracea* (Spinat), *Beta vulgaris* (Futterrübe), *Chlorella* und *Chlamydomonas reinhardi* isolierten. Sie ultrazentrifugierten diese DNS-Präparate im selbstbildenden CsCl-

<sup>14</sup> H. RIS und W. PLAUT, *J. Cell Biol.* 13 (1962) 383.

<sup>15</sup> A. RYTER und E. KELLENBERGER, *Z. Naturforsch.* 13 (1958) 597.

<sup>16</sup> L. SAGAN, *J. Protozool.* 12 (1965) 105; R. WOLLIGHEM und K. MOTHES, *Exptl. Cell Res.* 35 (1964) 52; F. DE VITRY, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 47 (1965) 1353; A. LIMA-DE-FARIA und M. J. MOSES, *Hereditas* 52 (1964) 367.

<sup>17</sup> H. SWIFT, *Amer. Naturalist* 99 (1965) 201; N. KISLEV, H. SWIFT und L. BOGORAD, *J. Cell Biol.* 25 (1965) 327.

<sup>18</sup> D. SPENCER und P. R. WHITFIELD, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 28 (1967) 538.

<sup>19</sup> J. HÄMMERLING, *Roux' Arch. Entwicklungsmech. Organ.* 131 (1934) 627.

<sup>20</sup> E. H. L. CHUN, M. H. VAUGHAM und A. RICH, *J. Mol. Biol.* 7 (1963) 130.

<sup>12</sup> R. SAGER und Z. RAMANIS, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* 58 (1967) 193.

<sup>13</sup> R. SAGER und Z. RAMANIS, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* 65 (1970) 593.



Dichtegradienten und beobachteten dessen UV-Absorption nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes. Dabei fanden sie neben der Hauptbande eine bis zwei Neben- oder Satellitenbanden. In DNS-Präparaten aus Chloroplastenfractionen waren die Satellitenbanden angereichert, wogegen in jenen aus der Kernfraction nur die Hauptbande zu erkennen war. Die Chloroplasten scheinen demnach eine spezifische DNS zu enthalten, welche sich von der Kern-DNS durch ihre Schwebedichte im CsCl-Gradienten unterscheidet.

Leider konnte, im Gegensatz zur mitochondrialen DNS, die P-DNS bisher nie frei von Kern-DNS isoliert werden. Da die Mitochondrienmembran für DNase undurchlässig ist, kann vor der Isolierung der mitochondrialen DNS aus der Mitochondrienfraction die verunreinigende Kern-DNS enzymatisch entfernt werden. Bei den Chloroplasten geht das offenbar nicht; denn die Chloroplastenmembran scheint für DNase durchlässig zu sein. Dafür spricht, daß in isolierten Chloroplasten die RNS-Synthese durch DNase gehemmt wird<sup>21</sup>.

Zur Isolierung der P-DNS aus *Chlamydomonas reinhardtii* haben wir folgendes Verfahren verwendet: Die Zellen werden mit Ultraschall<sup>22</sup> aufgebrochen, und aus dem Homogenat wird durch Zentrifugation im Saccharose-Gradienten eine Chloroplastenfraction gewonnen, worin die P-DNS gegenüber der Kern-DNS angereichert ist. Nach Behandlung mit Natrium-Laurylsulfat werden die Nukleinsäuren mit Phenol extrahiert, und die RNS wird enzymatisch abgebaut. Die so erhaltene DNS-Lösung wird durch Zentrifugation im CsCl-Gradienten in die in Abb. 5 gezeigten Fractionen aufgetrennt.

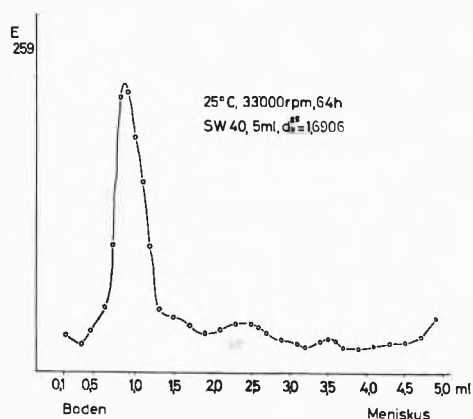


Abb. 5. Elutionsprofil eines präparativen CsCl-Gradienten von DNS aus *Chlamydomonas reinhardtii*.  $E_{259}$  = relative Extinktionswerte einzelner 0,1-ml-Fractionen bei 259 nm

Die Auftrennung des gleichen Extraktes in der analytischen Ultrazentrifuge nach Gleichgewichtszentrifugation im CsCl-Gradienten ist in Abb. 6 dargestellt. Die Schwebedichte der Hauptbande berechnet sich aus der Anfangsdichte der Lösung und dem Abstand von der

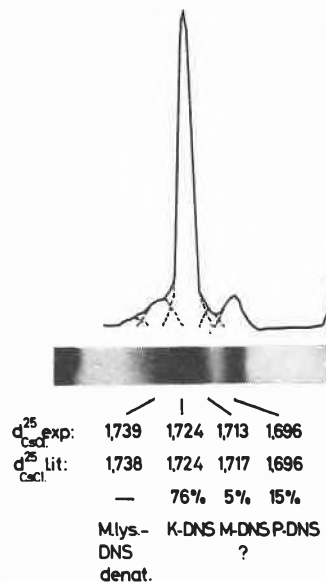


Abb. 6. UV-Aufnahme und Densitogramm der Auftrennung von DNS aus *Chlamydomonas reinhardtii* in der analytischen Ultrazentrifuge (Spinco Model E, 44770 U/min, 20 h, 25°); Literaturwerte vgl. <sup>20, 23, 24, 25</sup>

Rotorachse zu 1,724, was gut mit den Literaturwerten für die Kern-DNS übereinstimmt<sup>20, 23, 24</sup>. Die zum Vergleich zugefügte, denaturierte DNS aus *Micrococcus lysodeikticus* erscheint als Schulter mit einer Dichte von 1,738<sup>25</sup>. Die Schulter bei einer Dichte von 1,713 ist nach Zentrifugation im Winkelrotor (Abb. 5) deutlicher abgetrennt und wird der mitochondrialen DNS zugeschrieben<sup>23</sup>, während die Nebenbande mit einer Dichte von 1,696 der P-DNS entspricht<sup>20, 23, 24</sup>. Der kleine Neben-Peak in Abb. 5 scheint Protein zu sein.

Aus den Daten der analytischen Ultrazentrifugation kann man die DNS-Menge jeder Bande berechnen. In intakten Zellen von *Chlamydomonas reinhardtii* macht die P-DNS etwa 6% der Gesamt-DNS aus<sup>24</sup>, kann aber in DNS-Extrakten, dank Isolierung einer Chloroplastenfraction bei der Aufarbeitung, bis 40% angereichert werden. Eine bessere Anreicherung ist bei *Chlamydomonas reinhardtii* sehr mühsam, da in diesem Falle eine saubere Chloroplastenisolierung außerordentlich schwierig ist.

Der Gehalt an P-DNS beträgt nach unseren Berechnungen bei *Chl. Reinh.* 1,2 bis  $2,4 \cdot 10^{-14}$  g pro Chloroplast. Für *Acetabularia* wird mit  $0,01 \cdot 10^{-14}$  g DNS/Chloroplast<sup>26</sup> der niedrigste, für Spinat mit  $4 \cdot 10^{-14}$  g<sup>27</sup> der höchste Wert angegeben. Im Mittel enthält ein Chloroplast etwa 0,1 bis  $1 \cdot 10^{-14}$  g DNS.

<sup>23</sup> K.S. CHIANG und N. SUEOKA, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 57 (1967) 1506.

<sup>24</sup> R. SAGER und M. R. ISHIDA, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 50 (1963) 725.

<sup>25</sup> S. RIVA, I. BARRAI, L. CAVALLI-SFORZA und A. FALASCHI, *J. Mol. Biol.* 45 (1969) 367.

<sup>26</sup> A. GIBOR und M. J. IZAWA, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 50 (1963) 1164.

<sup>27</sup> J. BIGGINS und R. B. PARK, *Nature* 203 (1964) 425.

<sup>21</sup> D. SPENCER und P. R. WHITFIELD, *Arch. Biochem.* 121 (1967) 336.

<sup>22</sup> A. BOSCHETTI und E. C. GROB, in *Progress of Photosynthetic Research*, ed. H. METZNER, Vol. I (1969) S. 245.

#### 4 Physikalisch-chemische Charakterisierung der P-DNS

Zur physikalisch-chemischen Charakterisierung der P-DNS werden verschiedene Größen herangezogen, am häufigsten wohl die Schwebedichte im CsCl-Dichtegradienten. Diese ist, vorausgesetzt, daß seltene Basen fehlen, proportional dem Mol-Gehalt an Guanin (G) + Cytosin (C)<sup>28</sup>. Tatsächlich wurden weder bei der P-DNS von *Chl. Reinh.*<sup>24</sup> noch von *Euglena*<sup>29</sup> seltene Basen, wie z. B. 5-Methyl-Cytosin, gefunden, so daß wir für die P-DNS von *Chl. Reinh.* einen GC-Gehalt von 37% und für die Kern-DNS von 69% errechnen können.

Auch die sogenannte Schmelztemperatur, d. h. die Temperatur, bei welcher gelöste DNS denaturiert und in die Einzelstränge zerfällt, ist bei gegebener Ionenstärke und bestimmtem pH proportional dem GC-Gehalt. Bei *Chl. Reinh.* ergaben unsere Messungen 36 Mol-% für die P-DNS und 67 Mol-% für die Kern-DNS. Dieses Schmelzverhalten zeigt zudem, daß die P-DNS doppelsträngig ist.

In Tabelle II sind die GC-Gehalte der Kern- und P-DNS einiger Pflanzen zusammengestellt. Auffallenderweise ist der Wert für die P-DNS bei Grünalgen meist kleiner, bei höheren Pflanzen größer als derjenige der Kern-DNS.

Tabelle II. Gehalt an Guanin + Cytosin von DNS verschiedener Pflanzen (Mol-%)

| Organismus                        | Kern-DNS | P-DNS | Ref. |
|-----------------------------------|----------|-------|------|
| <i>Chlorella ellipsoidea</i>      | 57       | 36    | 20   |
| <i>Chlamydomonas reinhardi</i>    | 67       | 36    | 43   |
| <i>Euglena gracilis</i> , Zellen  | 51       | 25    | 30   |
| <i>Beta vulgaris</i> (Rübe)       | 36       | 46    | 20   |
| <i>Spinacea oleracea</i> (Spinat) | 36       | 46    | 20   |
| <i>Nicotiana tabacum</i> (Tabak)  | 37       | 47    | 31   |

Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung von DNS bieten elektronenmikroskopische Aufnahmen von gespreiteten und metallbedampften Präparaten<sup>32</sup>. Abb. 7 zeigt als Beispiel gespreitete P-DNS aus *Chl. Reinh.* Die Moleküle sind linear. Bisher wurde noch nie ringförmige P-DNS gefunden. Da DNS-Moleküle in Lösung sehr leicht zerreißen, beispielsweise bereits durch die beim Schütteln oder Rühren auftretenden Scherkräfte, wird das mittlere Molekulargewicht natürlich erniedrigt, und man erhält unterschiedliche Moleküllängen, wie Abb. 7 zeigt. Für die P-DNS von *Chl. Reinh.* konnten wir kein Maximum in der Häufigkeit der Längenverteilung feststellen; die kurzen Bruchstücke treten am häufigsten auf. Bei einem mittleren Molekulargewicht von etwa

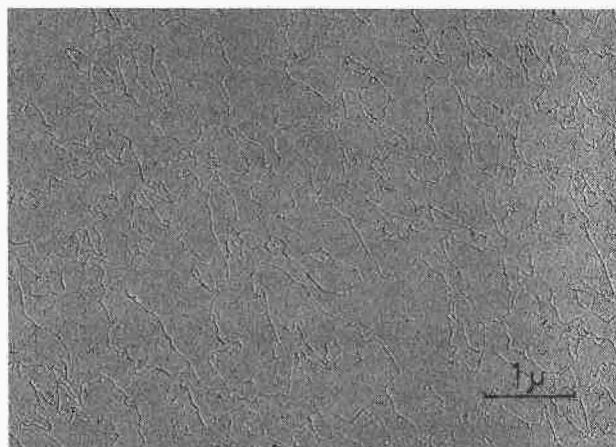


Abb. 7. Elektronenmikroskopische Aufnahme gespreiteter P-DNS aus *Chlamydomonas reinhardi* (Trägerfilm: Cytochrom c; Hypophase: 0,5-M Natriumacetat mit Formaldehyd pH 5,7; Beschattungswinkel 10°)

$3 \cdot 10^6$  war das größte von uns ausgemessene Molekül 16  $\mu$  lang, was einem Molekulargewicht von etwa  $3 \cdot 10^7$  entspricht.

Über das Molekulargewicht von nativer P-DNS wird viel spekuliert. Es liegt sicher höher als dasjenige der zyklischen Mitochondrien-DNS aus Tieren, kann aber wegen der leichten Zerreibbarkeit der Moleküle in Extrakten nicht bestimmt werden. Der bisher längste, mit einem Chloroplasten assoziierte DNS-Strang wurde von WOODCOCK und FERNANDEZ-MORAN<sup>33</sup> zu 150  $\mu$  gemessen, was einem Molekulargewicht von etwa  $3 \cdot 10^8$  entspricht. Dazu wurden isolierte, gereinigte und noch quellbare Spinachchloroplasten durch direkte Spreitung auf reinem Wasser osmotisch geschockt, wodurch sie platzen und die DNS sich auf der Wasseroberfläche ausbreitete. Solche DNS-Fäden sind häufig an einem Ende noch mit Chloroplastenbruchstücken verbunden.

#### 5 Über den Informationsgehalt der P-DNS

Die Bemühungen um die physikalisch-chemische Charakterisierung der P-DNS in Lösung bieten in bezug auf die extrachromosomale Vererbung keine neuen Erkenntnisse. Einzig aus den quantitativen Bestimmungen der P-DNS könnte man – unter der Voraussetzung, daß die Basensequenz sich nirgends wiederholt – die maximal mögliche Zahl von codierbaren Polypeptiden berechnen (Abb. 8).

Sofern jedoch die P-DNS polycistronisch ist (d. h. eine Sequenz mehrfach enthält) oder auch mehrere gleiche DNS-Moleküle in einem Chloroplasten vorhanden sind, ist der Informationsgehalt kleiner. Dieser effektive Informationsgehalt kann durch zwei Versuchsanordnungen abgeschätzt werden, nämlich durch RNS/DNS-Hybridisierung oder durch Renaturierungsversuche. Beide Ex-

<sup>28</sup> N. SUEOKA, J. MARMUR und P. DOTY, *Nature* 23 (1959) 1429.

<sup>29</sup> D. S. RAY und P. C. HANAWALT, *J. Mol. Biol.* 9 (1964) 812.

<sup>30</sup> G. BRAVERMAN und J. M. EISENSTADT, *Biochim. Biophys. Acta* 91 (1964) 477.

<sup>31</sup> B. R. GREEN und M. P. GORDON, *Fed. Proc.* 24 (1965) 539; siehe auch *Biochim. Biophys. Acta* 145 (1967) 378.

<sup>32</sup> A. K. KLEINSCHMIDT, in *Methoden der Enzymologie*, ed. L. GROSSMAN und K. MOLDAVE, Vol. XII, B (196) S. 361.

<sup>33</sup> C. L. F. WOODCOCK und H. FERNANDEZ-MORAN, *J. Mol. Biol.* 31 (1968) 627.

$3,2 \cdot 10^{-12}$  g DNS/Zelle  
 2-5% davon P-DNS  
 10 Chloroplasten/Zelle

$10^{-14}$  g DNS/Chloroplast  $\cong 6 \cdot 10^9$  Dalton  
 $\cong 10^7$  Basenpaare

1% codiert R-RNS  
 1% codiert t-RNS  
 98% codieren

14000 Polypeptide MG = 30000

Abb. 8. Zum Informationsgehalt der P-DNS von *Euglena* (nach SMILLIE und SCOTT<sup>1</sup>; DNS-Gehalt pro Zelle nach<sup>42</sup>)

perimente beruhen darauf, daß einsträngige DNS mit anderen einsträngigen Nukleinsäuren durch Basenpaarung wieder einen Doppelstrang bilden. Diese Dimerisierung ist um so ausgeprägter und verläuft um so rascher, je mehr komplementäre Basensequenzen vorhanden sind und je weniger komplex das Molekül gebaut ist. Eine durch Denaturierung einsträngig gemachte P-DNS wird also spezifisch die durch sie codierte RNS oder auch ihre komplementäre DNS binden<sup>34</sup>. Im ersten Fall spricht man von einer Hybridisierung, im zweiten von einer Renaturierung.

Chloroplasten enthalten Ribosomen, welche sich von denjenigen des Cytoplasmas durch eine andere Sedimentationskonstante unterscheiden<sup>35</sup>. Die naheliegende Vermutung, daß durch die P-DNS die RNS der Chloroplasten-Ribosomen codiert wird, konnte von verschiedenen Autoren experimentell bestätigt werden. Bei *Euglena* hybridisiert 1% der P-DNS mit der Chloroplasten-RNS. Diese Hybridisierung ist spezifisch; denn Zugabe fremder RNS erniedrigt diesen Wert unwesentlich, und RNS aus dunkel gewachsenen, farblosen *Euglena*-Zellen zeigt eine 100 mal geringere Hybridisierung<sup>36</sup>. Es scheint also, daß die ribosomale RNS der Chloroplasten durch die P-DNS codiert wird. Allerdings wird hierfür nur ein geringer Teil des Informationsgehaltes der P-DNS ausgenutzt.

Über die Anzahl polycistronischer Bezirke in der DNS geben Renaturierungsversuche Auskunft<sup>37</sup>. Die Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher sich die beiden komplementären DNS-Stränge wieder vollständig paaren, ist um so größer, je mehr gleiche Basensequenzen im Molekül vorhanden sind. Die Renaturierungsgeschwindigkeit dient bei bekanntem Molekulargewicht als Maß für die Komplexität und damit auch für den Informationsgehalt der DNS. Bei *Euglena* ist die Renaturierungsgeschwindigkeit der P-DNS vergleichbar mit derjenigen der T<sub>4</sub>-Phagen-DNS. Das entspricht einem Informa-

tionsgehalt von  $1,8 \cdot 10^8$  Molekulargewichtseinheiten<sup>38</sup>, was im Vergleich zu den  $6 \cdot 10^9$  Dalton je Chloroplast aus Abb. 8 etwa 30 mal weniger ist. Das bedeutet, daß, wenn die DNS-Bestimmung richtig war, die DNS-Sequenzen sich sehr häufig wiederholen.

## 6 Über die DNS-, RNS- und Protein-Synthese in Chloroplasten

Falls die P-DNS Erbinformation enthält, muß sie vor der Chloroplastenvermehrung repliziert werden und auch an der Synthese von RNS und gewisser Proteine beteiligt sein.

Das Vorkommen von DNS-Polymerase in Chloroplasten wurde, wie erwähnt, durch Einbau von <sup>3</sup>H-Thymin bewiesen (vgl. 2.4). Zudem konnten CHIANG und SUEOKA<sup>23</sup> an Synchronkulturen von *Chl. reinh.* mittels Markierung mit <sup>15</sup>N nach MESELSON und STAHL<sup>39</sup> zeigen, daß die P-DNS sich während der Lichtperiode, die Kern-DNS aber während der Dunkelperiode verdoppelt. In beiden Fällen geschieht die Replikation semikonservativ. Die Verdoppelung der P-DNS erfolgt somit unabhängig vom Zellkern, aber nach einem gleichen molekularen Mechanismus.

Der DNS-abhängige Triphosphonukleotid-Einbau in die RNS von Chloroplasten wurde von mehreren Autoren bei verschiedenen Organismen beschrieben. Er wird durch Vorbehandlung der Chloroplasten mit DNase, RNase oder Actinomycin D gehemmt. Zudem scheinen sich Kern- und Chloroplasten-RNS-Polymerasen durch verschiedene Metallionenempfindlichkeit zu unterscheiden. Die entstehenden RNS-Produkte haben auch eine unterschiedliche Sedimentationskonstante<sup>21</sup>. Zusammen mit den Resultaten der Hybridisierungsversuche deuten diese Befunde darauf hin, daß zumindest die RNS der Chloroplasten-Ribosomen an der P-DNS gebildet wird.

Einen Hinweis darauf, welche Proteine durch die P-DNS codiert bzw. an den Chloroplastenribosomen synthetisiert werden, mögen folgende Versuche geben. Wenn man im Dunkeln kultivierte, farblose *Euglena*-Zellen oder auch durch Glucosefütterung künstlich gebleichte *Chlorellen* wieder ergrünen läßt, dann steigt zuerst der RNS-Gehalt der Chloroplasten an<sup>40</sup>. Erst etwas später setzt die Chlorophyllsynthese ein. Da für Chlorophyll bislang kein Biosynthese-Gen gefunden wurde, welches extrachromosomal vererbt wird<sup>5</sup>, könnte man vermuten, daß die P-DNS über die Synthese von Chloroplastenribosomen und von m-RNS spezifisch am Aufbau der Lamellarstrukturen des Chloroplasten beteiligt sei. Erst nach Bildung dieser Strukturen würde dann das Chlorophyll eingebaut.

<sup>34</sup> B.D.HALL und S.SPIEGELMAN, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 47 (1961) 137.

<sup>35</sup> J.W.LITTELTON, *Exper. Cell Res.* 26 (1962) 312.

<sup>36</sup> N.S.SCOTT und R.M.SMILLIE, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 28 (1967) 598.

<sup>37</sup> J.G.WETMUR und N.DAVIDSON, *J. Mol. Biol.* 31 (1968) 349.

<sup>38</sup> E.STUTZ, *FEBS Letters* 8 (1970) 25.

<sup>39</sup> M.MESELSON und F.W.STAHL, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 44 (1958) 671.

<sup>40</sup> Vgl. etwa S.AKOI und E.HASE, *Plant Cell Physiol.* 8 (1967) 181; M.H.ZELDIN und J.A.SCHIFF, *Plant Physiol.* 42 (1967) 922.

<sup>41</sup> W.STUBBE, *Genetica* 35 (1964) 28.

## 7 Zur Autonomie der Chloroplasten

Daß die P-DNS nicht die gesamte Information für den Aufbau und die Funktion des Chloroplasten enthält, ist heute sicher. Die enge Wechselwirkung zwischen Kern- und Plastiden-Genom wird wohl am besten durch die Versuche von STUBBE<sup>41</sup> an *Euoenothea* (Nachtkerzen-gewächs) illustriert. Diese Gattung umfaßt verschiedene, untereinander kreuzbare Arten, welche sich durch ihre Kern-Genome und durch ihre Plastidensorten unterscheiden. Man kennt sechs verschiedene diploide Genome und fünf verschiedene Plastidensorten. Durch Kreuzungen konnten alle möglichen Genom-Chloroplasten-Kombinationen hergestellt werden. Aber nur ein Teil ergab grüne und voll lebensfähige Pflanzen, während andere gelbliche oder gescheckte und einige sogar letale Kreuzungsprodukte lieferten. Eine gewisse Verträglichkeit zwischen Chloroplast und Kern-Genom ist also unerläßlich.

<sup>42</sup> E.S. KEMPNER und J.H. MILLER, *Biochim. Biophys. Acta* 104 (1965) 11.

<sup>43</sup> A. BOSCHETTI, unveröffentlichte Werte.

Dennoch kommt dem Chloroplasten innerhalb des Zellgeschehens eine gewisse Autonomie in bezug auf Entwicklung, Vermehrung und Funktion zu. Wie weit diese geht, weiß man noch nicht. Extrem ausgedrückt, könnte man von einer sehr engen Symbiose zwischen Zelle und Chloroplast sprechen. Über die Entstehung dieser Symbiose im Verlaufe der Evolution wurde verschiedentlich spekuliert; z. B. könnte der Chloroplast aus einer Blaualge entstanden sein, welche von einem Protozoon eingefangen worden wäre und sich endosymbiontisch weiter differenziert hätte.

Solche Spekulationen sind aber beim heutigen Stand unserer Kenntnisse wohl verfrüht; denn zuvor warten die vielen, in den letzten Kapiteln angedeuteten Fragen auf ihre Beantwortung.

Die elektronenmikroskopischen Arbeiten durften wir in dankenswerter Weise am Zoologischen Institut der Universität Bern durchführen. Dem Theodor-Kocher-Institut danken wir für die tatkräftige Hilfe bei den Ultrazentrifugationen. Diese Arbeit wurde unterstützt durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

## L'évolution chimique prébiologique

Par JOSEPH RABINOWITZ \*

Department of Isotopes, The Weizmann Institute of Science, Rehovot (Israel)

*En hommage au Professeur Emile Cherbuliez*

*à l'occasion de son quatre-vingtième anniversaire (22<sup>e</sup> janvier 1971)*

Les questions relatives à l'origine de la vie ont toujours fasciné l'imagination des hommes et de nombreuses théories ont été développées à ce sujet.

Une question cruciale est de savoir si la vie existait avant la formation de la terre ou si elle a débuté spontanément sur notre planète.

Les philosophes hindous croyaient en un univers infini présentant des cycles de développement et de déclin, chacun de ces cycles – «un jour de Brahma» – durant 4,3 milliards d'années. Les philosophes grecs (p. ex. ANAXAGORAS, 500 a. C.) pensaient que la vie a toujours existé et que des germes d'organismes vivants présents dans le ciel étaient entraînés par la pluie pour féconder la terre. Les hébreux et toutes les religions issues du judaïsme émirent ou acceptèrent le concept de la création spontanée de la vie sur notre planète par une force supra-naturelle. La plupart des théories scientifiques modernes ont retenu ce concept de la création spontanée de la vie, mais essayent de l'expliquer comme étant l'aboutissement fatal de processus chimiques et physiques connus qui se sont déroulés déjà sur la terre primitive.

\* Adresse actuelle: 20, rue Dancet, 1205 Genève (Suisse).

Depuis qu'OPARIN<sup>1</sup> et HALDANE<sup>2</sup> (~1928) émirent l'hypothèse qu'une lente évolution chimique (formation abiotique et accumulation de composés organiques d'intérêt biologique) a précédé l'apparition des premiers organismes vivants sur notre terre, de nombreux travaux<sup>3</sup> ont été effectués, dans des conditions simulant celles qui auraient pu exister sur la terre primitive, par des chercheurs qui espéraient obtenir des molécules

<sup>1</sup> A. I. OPARIN, *L'Origine de la vie sur la terre*, Masson & Cie, Paris 1965; *Proiskhozhdeniezhizni* (Izd. Moskovskii Rabochi), Moscou 1924.

<sup>2</sup> J. B. S. HALDANE, *New Biol.* 16 (1954) 12; *The Origin of Life, Rationalist Ann.* 1929, 148.

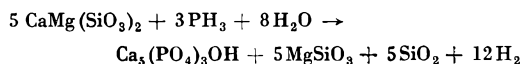
<sup>3</sup> Livres et revues traitant ce sujet: M. CALVIN, *Chemical Evolution*, Clarendon Press, Oxford 1969; D. H. KENYON et G. STEINMAN, *Biochemical Predestination*, McGraw-Hill, New-York 1969; S. W. FOX (rédacteur), *The Origins of Prebiological Systems and their Molecular Matrices*, Academic Press, New-York 1965; *Proceedings of the 1st, 2nd and 3rd International Symposium on the Origin of Life; La Biogenèse, Physique et Chimie*, Numéro spécial annuel 1967 (Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de la ville de Paris); M. HALMANN, *The Origin of Life*, Rehovot, Winter 1969/1970, p. 34 (publié par l'Institut Weizmann, Rehovot, Israel); J. DE ROSNAY, *Ann. Chim.* 2 (1967) 57; S. FOX, K. HARADA, G. KRAMPITZ et G. MÜLLER, *Chemical Origins of Cells*, *Chem. Eng. News* 1970 (June 22) 80; N. GABEL et C. PONNAMPERUMA, *Space Life Sci.* 1 (1969) 64, *ibid.* 2 (1970) 226; R. M. LEMMON, *Chem. Rev.* 70 (1970) 95.

relativement simples (acides aminés, bases puriques et pyrimidiques, sucres, nucléosides, nucléotides, etc.) et des produits résultant de leur polycondensation (peptides, polynucléotides, etc.), que l'on trouve dans les organismes vivants.

On estime que l'âge de la terre est d'environ 4,6 à 4,7 milliards d'années et il semble que les vestiges les plus anciens d'organismes vivants découverts à ce jour (microfossiles découverts il y a quelques années par E.S. BARGHOORN et J.W. SCHOPF, de Harvard) datent d'environ 3,3 milliards d'années. Un regard en arrière au delà de ces 3,3 milliards d'années est très intéressant et nous fait comprendre que la chimie de l'atmosphère a dû changer considérablement pendant le premier milliard d'années d'existence de notre planète. Or comme l'a si bien dit H. UREY, afin de connaître le développement de l'atmosphère, il est nécessaire de définir un début correct et cela est très difficile. En effet, ni l'étude des météorites (qui furent formés il y a environ 4,6 milliards d'années dans un intervalle de temps ne dépassant pas quelques millions d'années\*\*), ni les limitations imposées par la mécanique de la formation planétaire, ne permettent de définir suffisamment bien le processus de création de la terre (en une étape ou en plusieurs étapes). La proportion infime de gaz rares qui se trouvent dans notre atmosphère par rapport à leur abondance cosmique, suggère que l'atmosphère primitive de la terre a été dissipée, et remplacée par une atmosphère secondaire formée de gaz résiduels et de gaz volcaniques. L'on s'accorde à considérer que cette atmosphère fut réductrice et qu'elle était composée de méthane ( $\text{CH}_4$ ), d'azote ( $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NH}_4\text{OH}$  dans les océans), d'hydrogène ( $\text{HS}^-$  dans les océans) et d'eau; l'absence de carbonates ayant pour conséquence un océan à alcalinité quelque peu plus élevée (pH 8 à 10) qu'actuellement (pH 8). L'hypothèse suggérée par ABELSON d'une atmosphère constituée de  $\text{CO}_2$ , de  $\text{N}_2$ , de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{H}_2$ , élimine cette difficulté. Dans la Terre primitive, on admet la présence de métaux – de fer en particulier – à l'état élémentaire. Dès que le fer avait disparu de la surface (par suite de sa densité élevée) et l'hydrogène de l'atmosphère avait été éliminé par diffusion vers l'extérieur (par suite de sa faible densité), le degré d'oxydation des gaz volcaniques commençait à se rapprocher du niveau actuel: le méthane fut remplacé par  $\text{CO}_2$ ;  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{HS}^-$ , par  $\text{SO}_4^{2-}$ ; et  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NH}_4\text{OH}$ , par  $\text{N}_2$ . Il est probable que la vie a commencé avant que cette transformation ne fût complète. Par la suite, l'atmosphère devint de plus en plus oxydante (par dissociation photolytique de  $\text{H}_2\text{O}$  et photosynthèse)<sup>4</sup>.

La concentration des phosphates dans l'océan est extrêmement faible ( $10^{-6}\text{M}$ ) et si jamais l'océan primitif fût plus alcalin que l'océan actuel et contenait davantage d'ions calcium, cette concentration devait être encore

plus faible. Nous avons suggéré l'introduction de phosphine dans les atmosphères «primitives» reconstituées au laboratoire. Mais d'après les calculs de H. HOLLAND (Princeton University), la fugacité de la phosphine dans les gaz volcaniques primitifs serait de l'ordre



de  $10^{-9,0}$  à 1500 K. Par conséquent l'apport naturel de phosphine par cette source aurait été toujours négligeable. Toutefois, les météorites ferriques contiennent environ 0,13% de phosphore<sup>5</sup>, la plupart sous forme de schreibersite qui est un phosphure de fer et de nickel  $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{P}$ . L'ablation subie par de grands météorites ferriques au cours de leur passage à travers l'atmosphère terrestre peut être très marquée et la schreibersite volatilisée pourrait réagir avec une atmosphère composée de  $\text{CH}_4$ – $\text{N}_2$ – $\text{H}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$ , pour donner toute une série de composés, comme nous le verrons plus loin, dont la phosphine et des dérivés organiques du phosphore. Si tout le phosphore était transformé en phosphine, la pression partielle de cette dernière dans l'atmosphère pourrait atteindre  $1,5 \times 10^{-3}$  Torr. Mais la phosphine réagirait avec  $\text{H}_2\text{O}$  pour donner l'acide phosphorique selon:  $\text{PH}_3 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_4 + 4 \text{H}_2$ , réaction réversible dont l'équilibre est fortement déplacé en faveur de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . La pression partielle de la phosphine serait donc déterminée par la vitesse d'introduction de ce gaz dans l'atmosphère à partir des météorites et par celle de son élimination de l'atmosphère. En l'absence de données sur la cinétique de l'élimination de la phosphine et sur l'importance des chutes météoritiques sur la terre primitive, il est difficile de chiffrer la formation de composés de phosphore d'intérêt biochimique par ce processus; toutefois, les données disponibles permettent de suggérer que ces composés auraient pu être produits en quantités significatives au point de vue biochimique.

Dans ce mémoire, nous examinerons rapidement des réactions dites prébiotiques ou abiotiques, c'est-à-dire se déroulant dans des atmosphères primitives présumées, mentionnées plus haut, sous l'influence de sources d'énergies disponibles sur la terre primitive (radiations ultraviolettes, ionisantes, etc; décharges électriques, énergie thermique, etc.), ainsi que des réactions conduisant à des composés plus complexes ou à des produits de polycondensation.

## 1. Synthèses prébiotiques de composés relativement simples

### 1.1. Acides aminés et acides hydroxylés

L'obtention d'acides aminés a été la réaction la plus étudiée. En soumettant des atmosphères primitives présumées telles que:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ;

\*\* L'évolution des isotopes du Pb sur la terre suggère que notre planète se serait formée presque en même temps que les météorites.

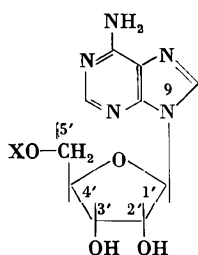
<sup>4</sup> H.D. HOLLAND (Princeton University), livre sur ce sujet sous presse.

<sup>5</sup> J. MASON, *Meteorites*, John Wiley & Sons, New York 1962.



### 1.4. Nucléosides

SCHRAMM *et al.*<sup>16</sup> obtinrent l'adénosine et la désoxy-2-adénosine avec des rendements convenables en faisant réagir en solution dans du diméthylformamide du ribose et du désoxy-2-ribose avec de l'adénine, en présence de polyphosphates d'éthyle (mélange obtenu par réaction de  $P_2O_5$  avec de l'éther en milieu chloroformique). En milieu aqueux ils purent effectuer cette réaction avec des rendements de l'ordre de 3%, en utilisant des polyphosphates de phényle. En exposant une solution aqueuse d'adénine et de ribose à la lumière ultra-violette, on obtient l'adénosine avec un faible rendement, mais en présence d'orthophosphate ou d'ester polyphosphorique uniquement. En procédant de la même façon avec une solution de désoxy-2-ribose et d'adénine (la réaction se fait ici également en présence de  $CN^-$  à la place de phosphate), on obtient une proportion très faible de désoxy-2-adénosine<sup>3</sup> et une quantité importante d'un isomère qui ne possède pas la liaison sucre 1' – base 9. D'autres auteurs tentèrent d'obtenir des nucléosides en essayant de construire le cycle pyrimidique sur le sucre ou son ester phosphorique (p. ex. par réaction avec le cyanacétylène et le cyanate ou l'urée) mais ils aboutirent, en partant du ribose-5-phosphate, à l'acide 5'-α-cytidylique et non pas à l'anomère β qui est le produit naturel<sup>17</sup>. Par irradiation UV de l'anomère α, on obtient de faibles quantités de l'anomère β. Il n'existe donc pas pour le moment de synthèse abiotique certaine de nucléosides, en particulier de ceux que l'on trouve dans les acides nucléiques.



p. ex. Adénosine

Adénosine-5'-phosphate (AMP)

Aminoacyladénylate

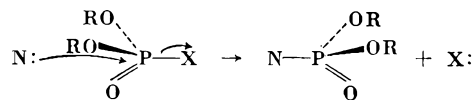
X = -H

X = -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>

X = -(O)P(O<sup>-</sup>)OCOCH(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)R

### 1.5. Nucléotides

Les nucléotides sont les esters phosphoriques des nucléosides. La phosphorylation d'alcools et d'autres composés organiques a été très étudiée vu l'importance que les produits phosphorylés jouent dans les processus biochimiques. A quelques exceptions près, cette opération exige des agents de phosphorylation possédant une liaison P-X labile, et le mécanisme de phosphorylation implique le déplacement de X ou de son acide conjugué sur le phosphore tétraédrique par un nucléophile:



X = -OP(O)(OR)<sub>2</sub>, -OC(=NR)R, -OCOR, -OC(=CH<sub>2</sub>)(OR), -NR<sub>2</sub>, halogène, etc.

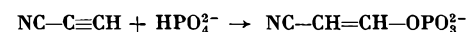
R = H ou un reste aryle, alcoyle ou aralcoyle

En traitant la solution de ribose et d'adénine dans le diméthylformamide avec l'ester polyphosphorique, SCHRAMM *et al.*<sup>16</sup> obtinrent également des adénosine-phosphates. Ceci n'est pas étonnant, puisque l'on sait que les polyphosphates sont des agents de phosphorylation et/ou de condensation.

Un autre procédé prébiotique d'obtention de phosphates organiques d'intérêt biologique, a été de faire réagir l'alcool correspondant avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en solution aqueuse en présence de dicyanedi-amide ou, dans quelques cas, en présence de dicyanamide<sup>18</sup>, ou encore dans le cas des sucres en présence de cyanogène<sup>19</sup> (la phosphorylation se faisant ici de préférence en position 1).

Des polyphosphates linéaires ou cycliques ont été utilisés pour phosphoryler l'adénosine en solution aqueuse, mais il faut travailler avec un grand excès de polyphosphate. La distribution des divers esters phosphoriques (5', 3' ou 2') semble dépendre principalement du pH<sup>20</sup>. L'éthanolamine et la sérine ont été phosphorylées avec de bons rendements en solution aqueuse, à pH 8–10, à l'aide de polyphosphates linéaires ou cycliques (trimetaphosphate particulièrement)<sup>21</sup>. Notons également ici que l'acide pyrophosphorique a pu être obtenu à partir de phosphate par réaction entre cyanate et hydroxyapatite avec probablement le carbamylphosphate comme produit intermédiaire<sup>22</sup>.

En faisant réagir, en solution aqueuse, le cyanacétylène avec l'orthophosphate, FERRIS<sup>23</sup> obtint du cyano-vinylphosphate qui par réaction avec l'uridine, donne l'acide uridylique.



uridine

acide uridylique

Un autre procédé a été de chauffer un mélange intime d'orthophosphate et de nucléoside à des températures variant de 50 à 160°, les meilleurs rendements étant obtenu avec les dihydrogénophosphates (MH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) à 160°.<sup>24</sup> Comme nous l'avons suggéré, cette réaction de phosphorylation se fait, dans la plupart des cas, par l'intermédiaire de polyphosphates (P-O-P) formés *in*

<sup>18</sup> G. STEINMAN, *Protobiochemistry*, Thèse de Doctorat, Université de Californie à Berkeley 1965.

<sup>19</sup> M. HALMANN, R. A. SANCHEZ et L. E. ORGEL, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 3702; M. HALMANN et H. L. SCHMIDT, *J. Chem. Soc.* 1970, 1191; CH. DEGANI et M. HALMANN, *J. Chem. Soc.*, sous presse.

<sup>20</sup> A. SCHWARTZ, *Chem. Comm.* 1969, 1393; *Nature* 218 (1968) 442.

<sup>21</sup> J. RABINOWITZ, J. FLORÈS, R. KREBSBACH et G. ROGERS, *Nature* 224 (1969) 795; *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2663.

<sup>22</sup> S. L. MILLER et M. PARRIS, *Nature* 204 (1964) 1248.

<sup>23</sup> J. P. FERRIS, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 6598.

<sup>24</sup> C. PONNAMPERUMA et R. MACK, *Science* 148 (1965) 1221.

<sup>16</sup> G. SCHRAMM et W. POLLMANN, *Angew. Chem. Ed. Intern.* 2 (1962) 53.

<sup>17</sup> A. SANCHEZ et L. ORGEL, *J. Mol. Biol.* 47 (1970) 531.

situ au cours du chauffage<sup>25</sup>. Lors de réactions par décharges électriques dans des mélanges de  $\text{PH}_3 + \text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , on obtient également des esters phosphoriques<sup>9</sup>.

De nombreux nucléosides ont été phosphorylés à température ordinaire, avec de bons rendements, à l'aide d'acides polyphosphoriques<sup>26</sup>, mais l'acide polyphosphorique semble être un réactif prébiotique extrêmement peu probable à cause de sa forte acidité\*\*\*.

## 2. Synthèses prébiotiques de produits polycondensés

### 2.1. Polynucléotides

SCHRAMM *et al.*<sup>16</sup> obtinrent des polynucléotides de poids moléculaire variant de 15 000 à 50 000 en chauffant à 50° un mélange de nucléotide, d'ester polyphosphorique et de pyridine. D'après ces auteurs, les polymères obtenus contenaient des liaisons diester 3' à 5' (qui sont les liaisons des polymères naturels), mais ces travaux furent contestés par la suite, d'autant plus que l'ester polyphosphorique est un réactif prébiotique extrêmement peu probable. En chauffant l'acide cytidylique dans de l'acide polyphosphorique à 65°, on obtient des acides polycytidyliques de faible degré de condensation<sup>27</sup> (~5). La question de la formation prébiotique de polynucléotides reste donc ouverte.

### 2.2. Polypeptides

La synthèse de composés peptidiques a connu un développement considérable et les agents de condensation les plus utilisés sont des carbodiimides  $\text{RN}=\text{C}=\text{NR}$ , la réaction étant effectuée de préférence en milieu non aqueux. Par ailleurs, la biosynthèse des protéines procède par l'intermédiaire d'aminoacyladénylates (acylphosphates) formés par la réaction enzymatique d'adénosinetriphosphate (ATP) avec un acide aminé. Des aminoacylphosphates et des aminoacyladénylates ont été synthétisés. Dans des conditions appropriées, ils se transforment en solution aqueuse en di- et poly-peptides<sup>28</sup>. Ceci n'est pas surprenant puisque l'on sait que les acylphosphates (anhydrides mixtes) sont des agents acylants de la fonction amino. Des synthèses abiotiques de peptides sont basées sur les propriétés que nous venons de décrire. De plus, par polymérisation et polycondensation de cyanure d'ammonium en solution aqueuse, on obtient également des peptides. Enfin, la condensation thermique des acides aminés a été étudiée en détail et avec beaucoup de succès par Fox et ses collaborateurs<sup>3</sup>.

\*\*\* Il semble opportun de signaler ici les nombreux travaux de phosphorylation et/ou de condensation d'alcools et d'autres dérivés organiques à l'aide d'acides polyphosphoriques effectués par EMILE CHERBULIEZ et ses collaborateurs dès 1946.

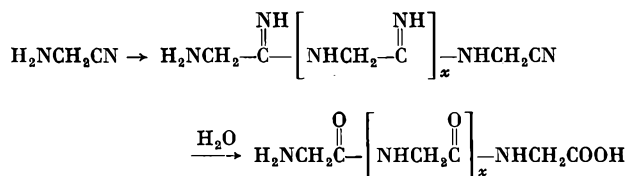
<sup>25</sup> J. RABINOWITZ, S. CHANG et C. PONNAMPERUMA, *Nature* 218 (1968) 442; *Space Life Sciences* 2 (1970) 144.

<sup>26</sup> T. V. WAENHELD et S. FOX, *Biochim. Biophys. Acta* 134 (1967) 1.

<sup>27</sup> A. SCHWARTZ et S. FOX, *Biochim. Biophys. Acta* 134 (1967) 9.

2.2.1. *Condensation thermique d'acides aminés.* Fox *et al.*<sup>29</sup> observèrent que si on ajoute à un mélange d'acides aminés à peu près son poids d'acide aspartique et/ou glutamique comme fondant, on peut liquéfier sans forte décomposition ce mélange à des températures variant de 150 à 200°, et si on ajoute encore des acides polyphosphoriques, à des températures inférieures à 100°. En versant la masse fondue dans de l'eau, ils obtinrent un précipité de ce qu'ils appelèrent des «proténoïdes», de poids moléculaire variant de 3600 à 8600. Ces proténoïdes donnent les réactions colorées des protéines, sont hydrolysés bien que lentement par les enzymes protéolytiques et possèdent quelquefois de faibles propriétés catalytiques analogues à celles de certains peptides. Ces auteurs notèrent également que la composition des proténoïdes ne reflétait pas celle du mélange d'acides aminés initial et que par conséquent, la formation de proténoïdes n'était pas une réaction statistique mais qu'une certaine sélectivité intervenait.

2.2.2. *Polymérisation de cyanure d'ammonium en solution aqueuse.* AKABORI<sup>30</sup> émit l'idée que l'aminocétonitrile (formé par hydrolyse partielle du trimère de HCN,  $\text{NC}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CN}$ , suivi de décarboxylation) se polymérise en polyglycinimide, qui est hydrolysé en polyglycine. La polyglycine peut réagir avec des aldéhydes pour donner d'autres peptides.



2.2.3. *La glycine et le glycinamide ont été aussi condensés dans de l'ammoniaque concentrée, sous l'action de la chaleur*<sup>31</sup>.

2.2.4. *Utilisation d'agents de condensation du type du carbodiimide en solution aqueuse.* Le cyanamide  $\text{H}_2\text{N}-\text{CN} \rightleftharpoons \text{HN}=\text{C}=\text{NH}$ , le dicyandiamide  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{NHCN})=\text{NH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH})-\text{N}=\text{C}=\text{NH}$  et le dicyanamide  $\text{NC}-\text{NH}-\text{CN} \rightleftharpoons \text{NC}-\text{N}=\text{C}=\text{NH}$  ont été utilisés comme agents de condensation en solution aqueuse pour obtenir des polypeptides. Les rendements sont généralement faibles (< 1%) aux pH voisins de la neutralité et plus élevés en milieu acide. On obtient généralement des dipeptides et une faible proportion de tripeptides<sup>3,18</sup>. Des résultats semblables sont obtenus lorsqu'on utilise le tétramère de HCN comme agent de condensation, mais avec des rendements supérieurs en milieu franchement alcalin.

<sup>28</sup> M. PAECHT-HOROVITZ et A. KATCHALSKY, *Biochim. Biophys. Acta* 90 (1963) 260; *ibid.* 140 (1967) 1, 14 et 24.

<sup>29</sup> S. FOX et K. HARADA, *Science* 128 (1958) 1214; *Experientia* 15 (1959) 81; *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 3745; etc.

<sup>30</sup> S. AKABORI, *Bull. Chem. Soc. Japan* 29 (1956) 608.

<sup>31</sup> J. ORO et C. L. GUIDRY, *Arch. Biochem. Biophys.* 95 (1961) 166.



**2.2.5. Emploi d'aminoadénylates.** En préparant un mélange d'adénylates d'acides aminés (naturels) et en les traitant en solution aqueuse à pH 9, on obtient des polymères de même grandeur<sup>32</sup> que ceux obtenus précédemment par KATCHALSKY avec des aminoadénylates individuels.

**2.2.6. Emploi de polyphosphates linéaires ou cycliques.** En solution aqueuse, des acides aminés ont été condensés en peptides (dipeptides et faibles quantités de tripeptides) en présence de polyphosphates linéaires ou cycliques, à température ordinaire, à des pH  $\geq 7$ . Les meilleurs résultats sont obtenus avec le trimetaphosphate et avec les polyphosphates linéaires de degré de condensation élevé<sup>21</sup>. La réaction procède probablement par la formation intermédiaire d'un acylphosphoramide cyclique, qui acyle (comme le font tous les acylphosphates) la fonction amino d'une deuxième molécule d'acide. Le pH optimum de cette réaction est d'environ 9,5 ( $\text{H}_2\text{NCHRCOO}^-$ ) et la réaction ne se fait pas en milieu acide.

<sup>32</sup> G. KRAMPITZ et S. FOX, *Proc. U. S. Nat. Acad. Sci.* 62 (1969) 309.

Dans cet exposé sur les tentatives d'expliquer les premiers stades de l'évolution de la vie, l'auteur n'a la prétention ni d'avoir présenté une revue complète de tous les travaux publiés concernant l'évolution chimique prébiotique, ni d'avoir examiné cette évolution à tous les points de vue (aspects géologiques, biologiques, etc.). Il espère cependant avoir montré qu'il est possible de préparer au laboratoire, dans des conditions simulant celles qui auraient pu exister sur la terre primitive, certains des composants importants entrant dans la composition des organismes vivants actuels. Toutefois, il ressort de ce qui précède, que même la synthèse abiotique de divers composés simples présente de grandes difficultés et que les condensations et/ou polymérisations de ces composés en milieu aqueux conduisent à des produits de degré de condensation peu élevé. Il serait par conséquent très dangereux, dans l'état actuel de nos connaissances, de voir ici plus qu'une tentative d'essayer d'expliquer, par des modèles encore très imparfaits, le « miracle » de la création de la vie.

L'auteur remercie sincèrement de leur aide l'Institut Weizmann, le département des isotopes de cet Institut dont il a été l'hôte, ainsi que le Professeur M. HALMANN.

## Kurze Mitteilungen

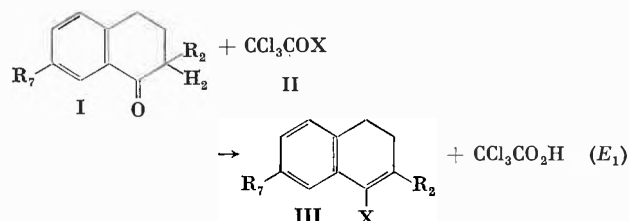
Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

## Réaction entre les $\alpha$ -tétralones et les halogénures de trichloracétyle\*

### Summary

The reaction between  $\alpha$ -tetralones and trichloroacetyl chloride and bromide yielding 1-chloro- and 1-bromo-3,4-dihydronaphthalenic compounds is described whereas the mechanism of the transformation is discussed.

Nous avons observé<sup>1,2</sup> la réaction  $E_1$  entre les  $\alpha$ -tétralones I et les halogénures de trichloracétyle II menant aux 1-halogéno-3,4-dihydronaphtaléniques III.



Trois types de rapports molaires ont été utilisés et donnent des résultats très satisfaisants dans les conditions thermiques appropriées.

- La tétralone et l'halogénure d'acide sont combinés mole à mole.
- L'halogénure d'acide est pris en excès molaire de 10% par rapport à la cétone.
- On utilise 8,4 à 9 fois la quantité théorique d'halogénure d'acide.

Quatre tétralones examinées réagissent avec le chlorure de trichloracétyle, selon  $E_1$ , de la façon suivante:  $\alpha$ -tétralone (A, 1 h à 140°, 75%; C, 5 h à 100°, 85%); 7-méthyltétralone (A, 45 min à 130°, 65%; B, 2 h à 150°, 67%); 7-bromotétralone (B, 2 h à 185°, 81% B, 2 h 30 min à 165°, 70%) et 2-méthyltétralone (B, 3 h à 165°, 65%). Un cinquième corps prospecté, la 7-bromo-2-méthyltétralone, s'est converti directement en 7-bromo-1-chloro-2-méthylnaphtalène (40%) dans des conditions opératoires assez rudes (B, 24 h à 185°) alors que son taux de transformation était nul pour une période plus courte de contact avec le réactif halogénant (B, 2 h à 185°).

L'attribution de structure aux composés III découle du comportement tant spectroscopique que chimique d'un échantillon chromatographiquement pur de composition

\* Reçu le 26 novembre 1970.

<sup>1</sup> A. WINS, *Mémoire de Fin d'Etudes* (R. R. SMOLDERS, J. HANUISE), Institut des Industries de Fermentation - Institut Meurice Chimie, Mai 1967.

<sup>2</sup> C. BROUYÈRE, *ibidem*, Mai 1968.

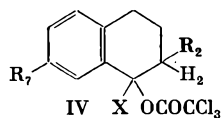
centésimale vérifiée. En particulier, on s'est adressé à la résonance magnétique nucléaire, à la mesure de l'indice d'insaturation et à l'aromatisation au chloranil (40 h à 190° dans le diéthylène glycol), l'halogénure naphthalénique étant authentifié par comparaison directe avec un échantillon de référence (spectres infrarouges et épreuve de mélange positive entre picrates). En RMN, pour se convaincre de l'obtention de III, il suffit de s'en remettre au comptage de quatre hydrogènes aliphatiques (signaux étalés entre  $\delta$  2 et 3) et à la manifestation du substituant vinylique  $R_2$  (pour  $R_2 = H$ : triplet,  $J = 4.5$  cps, entre  $\delta$  6 et 6.2).

L'aboutissement au bromure de 3,4-dihydronaphtyle (III,  $X = Br$ ,  $R_2 = H$ ) par combinaison de l' $\alpha$ -tétralone et du bromure de trichloracétyle (C, 5 h à 100°, 99%) indique que le halogène introduit est bien celui fixé sur le carbonyle du réactif et que l'apport de matière du radical trichlorométhyle est nul.

Une première proposition<sup>1</sup> quant au cheminement réactionnel consistait à envisager l'estérification de l'énol, l'élimination subséquente d'acide trichloracétique et l'addition de l'hydracide halogéné, libéré antérieurement *in situ*, sur le 3,4-dihydronaphtyne hypothétique.

En supposant l'unicité de mécanisme des opérations décrites, le fait d'une réaction positive entre l'halogénure d'acyle et la 2-méthyltétralone (I,  $R_2 = CH_3$ ) permet de rejeter la suggestion précédente.

Il ne semble d'ailleurs pas que le trichloracétate d'énol soit un intermédiaire plausible. En effet, s'il est bien vrai que le 1-trichloracétoxy-3,4-dihydronaphtalène (préparé indépendamment selon la référence<sup>3</sup>) puisse conduire, par pyrolyse (3 h à 165°), au chlorure vinylique III ( $R_2 = R_7 = H$ ), le rendement est nettement plus faible qu'en nos opérations et, d'autre part, l'ester d'énol considéré, pur ou dissous dans le chlorure de trichloracétyle, n'est quasiment pas modifié par un chauffage de 5 h à 100°, conditions typiques ou la transformation  $E_1$  a lieu à raison de 85% par rapport à l' $\alpha$ -tétralone. Notre hypothèse mécanistique actuelle consiste à envisager la formation initiale de 1-halogéno-1-trichloracétoxy-1,2,3,4-tétrahydronaphtalénique IV qu'une éli-



<sup>3</sup> J. LIBMAN, M. SPRECHER et Y. MAZUR, *Tetrahedron* 25 (1969) 1679.

mination d'acide trichloracétique convertit en halogénure vinylique final III.

En ce qui concerne la généralité de la réaction entre un halogénure d'acyle ou d'aroyle et les cétones (cf. réf.<sup>4</sup>), les exemples tangibles connus de conversion du carbonyle énolisable en halogénure vinylique ont trait aux stéroïdes<sup>5 à 9</sup> et se limitent, hormis la cholestanone<sup>5</sup>, aux systèmes conjugués  $\Delta^4$ -3-cétoniques, les agents halogénants étant les chlorures d'acétyle<sup>5,6</sup>, de benzoyle<sup>5,7</sup>, d'oxalyle<sup>8,9</sup>, d' $\alpha$ -chloropropionyle<sup>7</sup> et le bromure d' $\alpha$ -bromopropionyle<sup>7</sup>. En nos mains, le chlorure de trichloracétyle a transformé la  $\Delta^4$ -cholesténone en 3-chloro- $\Delta^{3,5}$ -cholestadiène au même titre que le chlorure de benzoyle<sup>5</sup>.

En série céto-aromatique, seul le pentachlorure de phosphore est réputé<sup>4,10</sup> réaliser une transformation du type  $E_1$ . L'intérêt particulier de  $CCl_3COCl$  s'avère, en tout cas, évident lorsque l'on compare les rendements en 1-chloro-3,4-dihydronaphtalène aux dépens de l' $\alpha$ -tétralone: 5% à l'intervention du chlorure d'acétyle (A, 1 h à 140°) contre 75% par le biais du chlorure de trichloracétyle dans les mêmes conditions.

*Remerciements.* Les auteurs désirent remercier vivement Messieurs J.M. PIERARD et A. BLONDEEL, Directeur et Sous-Directeur de l'IIF-IMC (CERIA), des encouragements nombreux qu'ils ont reçus avant l'aboutissement du présent travail.

HÉLÈNE GEESSELS, JEAN HANUISE  
et ROBERT RENÉ SMOLDERS\*

avec la collaboration partielle de

CHRISTIANE BROUYÈRE, BERNARD LEMAIRE  
et ANNIE WINS

Institut des Industries de Fermentation,  
Institut Meurice Chimie,  
Service de Chimie Organique Générale et Analytique,  
14 A, rue Simonis, 1050 Bruxelles

\* Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

<sup>4</sup> W. THEILHEIMER, *Synthetic Methods of Organic Chemistry*, Verlag Karger, Basel/New York 1946-70.

<sup>5</sup> L. RUZICKA et W. H. FISHER, *Helv. Chim. Acta* 19 (1936) 806.

<sup>6</sup> S. KUWADA, M. MIYASAKI et S. YOSHIKI, *J. Pharm. Soc. Japan* 57 (1937) 874; selon *Chem. Abstr.* 32 (1938) 1275.

<sup>7</sup> F. GALINOVSKY, E. KERSCHBAUM et H. JANISCH, *Mh. Chem.* 84 (1953) 193.

<sup>8</sup> R. DEGHENGI et R. GAUDRY, *Can. J. Chem.* 40 (1962) 818.

<sup>9</sup> G. W. MOERSCH et W. A. NEUKLIS, *Can. J. Chem.* 41 (1963) 1627.

<sup>10</sup> M. MOUSSERON et R. JACQUIER, *Bull. Soc. Chim. France* 1950, 648.

## Etude chronopotentiométrique de l'oxydation de quelques amalgames dilués en présence de traces d'oxygène\*

### Summary

The oxidation of diluted amalgams in the presence of traces of oxygen dissolved in water was studied with the purpose to find a method for the quantitative determination of traces of oxygen in gasses. Lead amalgam seems to be the most suitable amalgam for this analysis. Its oxidation was followed by measuring its potential as a function of time. Optimum conditions for the preparation of lead amalgam are given and an appropriate apparatus is described.

Nous avons étudié l'oxydation d'amalgames dilués, spécialement celui de plomb en présence de traces d'oxygène dissous, en vue d'une application au dosage de cet élément dans les gaz tels que l'azote, l'hydrogène etc...

L'évolution de cette oxydation peut être suivie en mesurant le potentiel de l'amalgame au cours du temps, puisque ce potentiel dépend lui-même de la concentration du métal dans le mercure.

Le potentiel d'un amalgame vrai a été étudié par G. JANGG et H. KIRCHMAYR<sup>1</sup> (figure 1). On remarque que pour une concentration supérieure à la saturation, le potentiel est constant. Pour des concentrations inférieures, le potentiel est donné par l'équation:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_L \cdot a_{MA}^+}{a_{MA}}$$

$a_L$  = activité de l'ion métallique en solution,

$a_{MA}$  = activité du métal dans l'amalgame,

$a_{MA}^+$  = activité du métal dans l'amalgame à saturation.

En-dessous d'une concentration limite, voisine de  $10^{-5}$  M, le potentiel varie très brusquement pour atteindre le potentiel donné par le couple du mercure.

### Condition expérimentales

Nous avons étudié l'oxydation de quelques  $\mu$ l d'amalgame de plomb de concentration variant entre  $10^{-5}$  et  $10^{-3}$  M. L'amalgame est placé dans un microdoseur Metrohm utilisé pour l'obtention d'électrodes à goutte de mercure pendue (HMDE). Cette électrode est plongée dans une solution tampon acide acétique - acétate de sodium 0,1 M ( $pH = 4,7$ ) dans laquelle barbotte de l'azote purifié. Ce gaz contient des traces d'oxygène en concentration inconnue, mais de l'ordre de 100 ppm (V/V) au maximum.

L'enregistrement du potentiel en fonction du temps à courant nul ( $< 10^{-12}$  A) permet d'obtenir la courbe représentée sur la figure 2. Le saut brusque de potentiel se produit au moment où la concentration du plomb dans

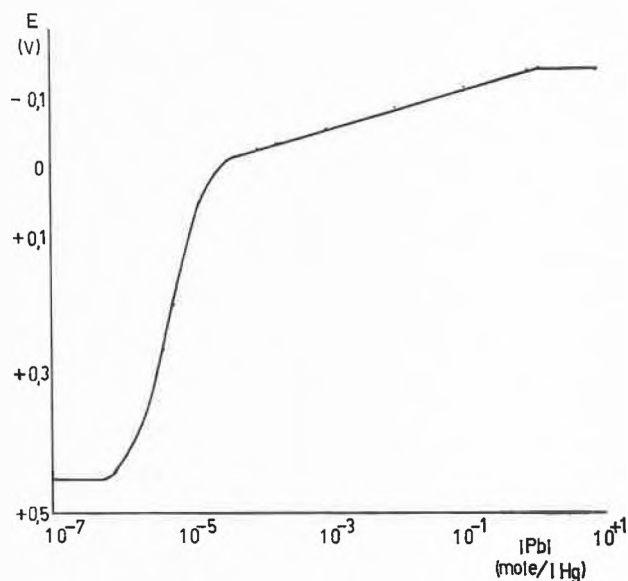


Figure 1. Potentiel de l'amalgame de Pb en fonction de la concentration (1)

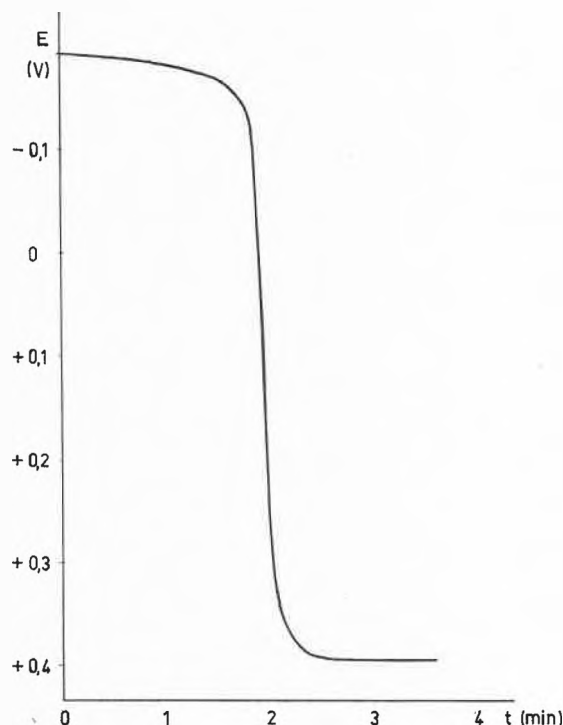


Figure 2. Potentiel d'une goutte d'amalgame de Pb en fonction du temps d'oxydation

l'amalgame atteint la valeur de  $10^{-5}$  M environ. Le temps qui s'écoule jusqu'au saut dépend d'une façon très marquée de la teneur en oxygène de la solution.

\* Présenté ci la Société Chimique de Genève, le 18 décembre 1970.

<sup>1</sup> G. JANGG et H. KIRCHMAYR, Z. Chem. 3 (2), (1963) 47-56.

### Choix et préparation de l'amalgame

Pour effectuer le choix du métal utilisé pour former l'amalgame, nous nous sommes basés sur les considérations suivantes :

- le métal doit se dissoudre dans le mercure en formant une solution vraie de manière que la concentration de l'amalgame puisse être connue de manière rigoureuse ;

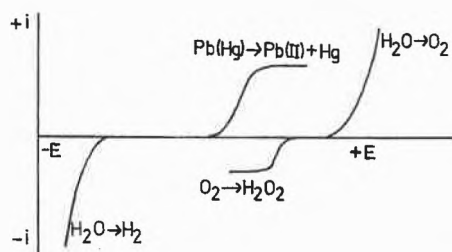
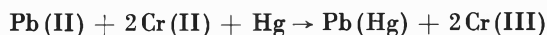


Figure 3. Position relative des courbes intensité-potential des couples Pb(II)/Pb(Hg),  $O_2/H_2O_2$  et du solvant

- le potentiel  $E_{1/2}^{Me}$  (figure 3) doit être inférieur à  $E_{1/2}^{O_2}$  dans les conditions utilisées, et suffisamment éloigné du potentiel  $E^{Hg}$  pour que le saut de potentiel marquant la fin du dosage soit facilement détectable ;
- par contre le potentiel  $E_{1/2}^{Me}$  doit être aussi peu négatif que possible d'une part pour éviter que les impuretés oxydantes de la solution puissent réagir avec Me, concurrentement à l'oxygène et, d'autre part, en raison du fait que toute impureté de l'amalgame dont le  $E_{1/2}$  se situe entre  $E_{1/2}^{Me}$  et  $E_{1/2}^{O_2}$  est susceptible de s'oxyder en faisant apparaître sur la courbe  $E = f(t)$  un saut supplémentaire qui diminue la précision du dosage.

Pour toutes ces raisons, l'amalgame de Pb nous a paru être celui qui se prête le mieux à l'étude que nous envisageons.

L'électrolyse des solutions de Pb(II) ne nous ayant pas permis d'obtenir des amalgames de Pb avec un rendement quantitatif, nous avons préparé cet amalgame par réduction d'une solution de Pb(II) en présence de mercure au moyen d'une solution de Cr(II) :



Nous avons agité dans une ampoule à extraction pendant quelques minutes (sous atmosphère d'azote) :

- 1 ml d'une solution de Cr(II) saturée,
- 2 ml de mercure,
- 4 ml d'eau,
- 100  $\mu$ l d'une solution de Pb(II) 0,01 M.

### Appareillage et réactifs

La cellule que nous avons utilisée pour enregistrer les courbes  $E = f(t)$  est représentée sur la figure 4.

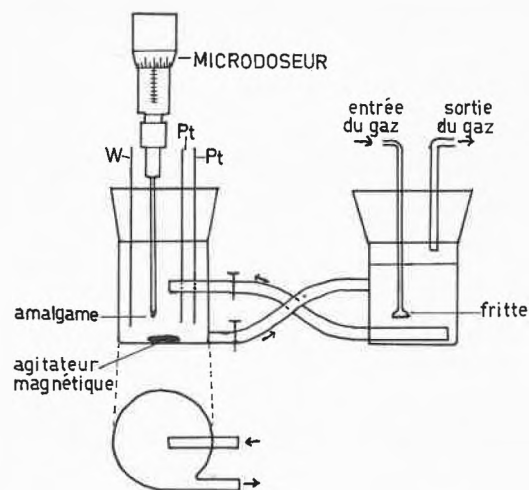


Figure 4. Appareillage

Nous avons utilisé comme électrode de référence un fil de tungstène. En effet, les électrodes de référence classiques (par exemple au calomel) ne conviennent pas, car l'oxygène dissous dans le pont de l'électrode diffuse à travers le diaphragme et fausse les mesures. Nous avons constaté qu'un fil de tungstène possède un potentiel tout à fait stable, pour autant que le pH ne varie pas, ce qui est le cas dans nos expériences. Ce potentiel se situe à environ +240 mV par rapport à l'électrode à hydrogène. Une connaissance exacte de cette valeur ne nous est pas indispensable puisque la méthode est basée sur la variation du potentiel.

Pour étalonner l'appareillage, nous produisons par électrolyse à courant constant, au moyen de deux fils de platine, des quantités connues d'oxygène.

Une agitation magnétique permet d'une part de faire circuler la solution d'une cellule à l'autre et d'autre part d'agiter la solution dans la cellule de mesure afin d'obtenir une vitesse d'oxydation suffisamment rapide.

Comme appareils nous utilisons :

- potentiographe Metrohm E 336,
- Electroscan 30 Beckman,
- pH-mètre Metrohm,
- nous utilisons des produits Merck p. a.

### Discussion

Nous étudions actuellement la cinétique de cette oxydation ; des essais préliminaires nous laissent penser que c'est la diffusion qui détermine la cinétique.

Nous n'avons pas encore déterminé les conditions optimum pour un dosage de l'oxygène, mais nous pensons que l'on pourrait ainsi doser jusqu'à environ 1 ppm (V/V) d'oxygène dans les gaz. En modifiant légèrement l'appareillage, il devrait être également possible de doser l'oxygène dans des liquides.

M. PELLETIER, J. BUFFLE et D. MONNIER

Département de Chimie minérale et de chimie analytique, Université de Genève

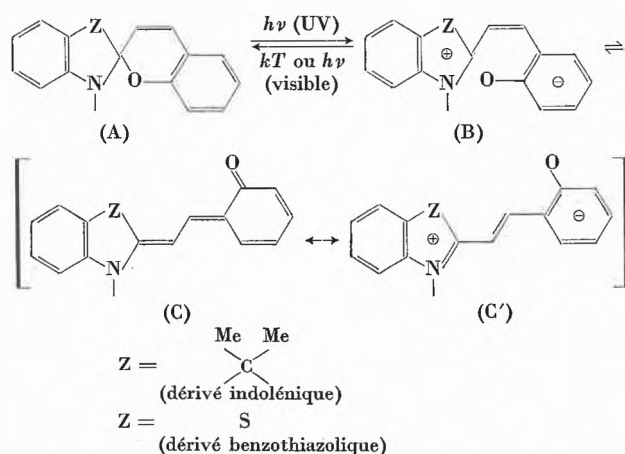
## Versamlungsberichte

## Société chimique de Genève

23 octobre 1970

J. BOURDON et C. MILHAUD (Centre de Recherches Kodak-Pathé, Vincennes, France), *Etude de la photoassociation des spiropyranes en solution*

Le phénomène de photochromie des composés spiropyraniques est bien connu. Il consiste en une modification réversible du spectre d'absorption de ces substances lorsqu'elles sont soumises à une irradiation lumineuse. Le mécanisme de la photochromie des spiropyranes est le suivant: la molécule sous sa forme spirannique fermée (A), absorbant un photon UV, passe à un état excité. Il se produit alors successivement: la rupture de la liaison C—O du cycle pyranique avec obtention d'une forme ouverte *cis* (B) puis la stéréoisomérisation de la molécule en une structure hybride de résonance entre des formes limites quinoniques (C) et bipolaire (C') selon le schéma:



Le retour à la forme initiale s'effectue suivant le processus inverse, activé soit par un photon visible soit par effet thermique.

La molécule passe ainsi réversiblement d'une structure peu conjuguée n'absorbant pas, ou peu, dans le visible, à la structure fortement conjuguée d'un colorant du type mérocyanine.

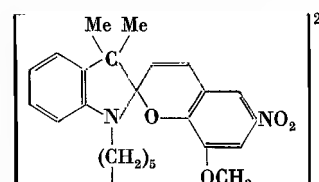
D'autre part, ce changement de structure s'accompagne d'une modification de la polarité de la molécule, cette dernière passant de la forme spiropyranique, peu polaire, à la forme mérocyanine, bi-polaire: cela se traduit par l'aptitude de ces molécules à s'associer entre elles après illumination si elles sont dans des solvants de faible polarité: l'étude de ce phénomène fait l'objet du présent travail.

Selon les composés étudiés, la nature du solvant (structure, constante diélectrique), la concentration en photochrome ( $C \geq 10^{-2}$  M/l), ces associations conduisent à divers phénomènes tels que: précipitation quasi irréversible de la forme colorée sous forme de cristaux, formation réversible d'agrégats, déplacement hypsochrome de la bande d'absorption de la forme colorée, ralentissement de la vitesse de décoloration et modification de l'ordre cinétique de cette réaction. Sous forme non associée ( $C \leq 10^{-2}$  M/l), la cinétique de retour est d'ordre 1, sous forme associée et selon la nature des agrégats formés elle est d'ordre zéro ou quelquefois d'ordre proche de 1.

Dans un solvant de faible constante diélectrique et de faible viscosité comme le toluène, l'irradiation dans l'ultraviolet d'une solution relativement concentrée d'un composé spiropyranique indolénique ( $5 \cdot 10^{-2}$  M/l) provoque successivement la coloration en bleu intense de la solution, l'apparition d'agrégats puis, très rapidement, de microcristaux qui se développent au détriment des agrégats que l'on voit disparaître de manière concentrique autour de chaque cristal en cours de formation.

Avec des solvants de constante diélectrique comprise entre 4 et 7, de préférence des esters lourds tels que le citrate d'octyle, la formation des cristaux n'a plus lieu et l'on observe la formation réversible d'agrégats qui se décolorent et disparaissent alors beaucoup plus lentement (réaction d'ordre zéro) que les molécules non associées en solution diluée. L'énergie de cette association a pu être calculée, elle est de l'ordre de 1 à 2 Kcal/mole.

Avec un composé bifonctionnel ayant la structure suivante:



dissous dans le citrate d'octyle à la concentration de  $5 \cdot 10^{-2}$  M/l on observe que sur la surface irradiée par quelques éclairs (flash électronique) se forme un film: une sorte de peau très mince, fragile, colorée en bleu et d'une structure semblable à celle d'un gel.

Cette peau qui présente, en effet, une rigidité mesurable au moyen d'un viscosimètre de surface (de type Plateau), et qui est probablement constituée par des molécules de colorants en partie associées entre elles et en partie solvatées par l'ester lourd, se décolore et disparaît totalement en 1 heure environ à la température ordinaire, la réaction obéissant à une cinétique proche de 1. Le phénomène n'affecte que la zone de pénétration de la lumière dans la solution soit une couche d'environ 10 microns d'épaisseur.

Les spiropyranes benzothiazoliques<sup>1</sup> possèdent, sous leur forme ouverte colorée, un caractère polaire plus accentué que celui des spiropyranes indoléniques en raison de la basicité plus grande du noyau benzothiazole comparativement au noyau indolénine. Ces composés présentent en fait une aptitude à l'association beaucoup plus grande que leurs homologues indoléniques. Cette propriété se traduit par la formation rapide, après l'irradiation, d'un précipité rouge, souvent précédée par l'apparition d'une coloration bleue très fugitive de la forme monomère en solution ( $\lambda = 600$  nm dans le toluène). En fait, cette forme monomère n'est observable qu'en solution diluée, ou dans une matrice rigide (polystyrène) ou encore dans des solvants moyennement polaires.

Le spectre d'absorption de la forme monomère dépend fortement de la polarité du milieu ( $\lambda_{\text{max}}$  varie de 600 à 520 nm quand la polarité croît), alors que celui de la forme associée est totalement insensible à ce facteur ( $\lambda_{\text{max}} = 520$  nm).

La disparition de la forme monomère se fait rapidement, soit par retour à la forme incolore, soit par aggrégation des molécules entre elles, avec un fort déplacement hypsochrome.

Là encore, la formation de cristaux peut avoir lieu au détriment des agrégats beaucoup moins stables.

Dans l'ensemble de ce travail, nous avons supposé que les déplacements hypsochromes de la bande d'absorption de la forme colorée étaient dus aux énergies d'association entre les molécules. On ne peut cependant pas complètement négliger l'hypothèse selon laquelle ces variations spectrales seraient attribuables à diverses formes stéréoisomères<sup>2</sup> de la forme colorée, plus ou moins stabilisées selon l'état d'association ou se trouverait la molécule.

<sup>1</sup> R. GUGLIEMMETTI, Thèse Marseille, juin 1967.

<sup>2</sup> J. C. METRAS, M. MOSSI et C. WIPPLER, *J. Chim. Physique* 62 (1965) 659. J. B. FLANNERY, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 5660.

Autoréfé

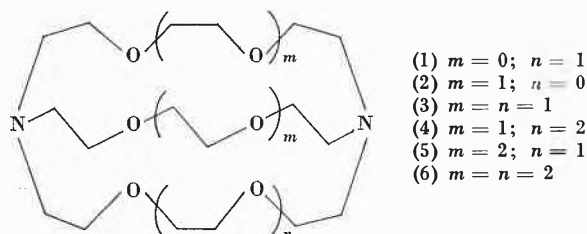
## Société chimique de Genève

20 novembre 1970

J.M. LEHN (Université de Strasbourg), *Les Cryptates: une nouvelle classe de complexes de Cations*

Les complexes de cations des métaux de transitions ont été étudiés depuis longtemps. Par contre, les complexes des cations alcalins et alcalinoterreux sont beaucoup moins bien connus, bien que ces cations jouent un rôle important en Chimie et en Biologie.

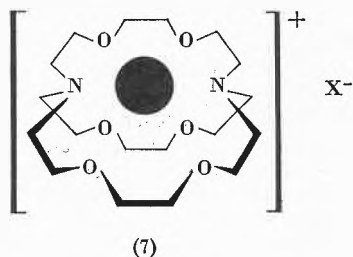
Nous avons synthétisé un ensemble de composés diaza-polyoxa-macrobicycliques du type (1) – (6)



Ces composés possèdent une cavité intramoléculaire dont la dimension est fonction de la longueur des ponts du système bicyclique.

Ils sont susceptibles de former des complexes avec un grand nombre de cations métalliques.

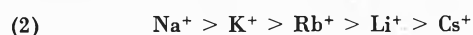
Dans ces complexes le cation est contenu dans la cavité centrale [voir (7)], d'où le nom de *cryptates* donné à ces composés. Les constantes de stabilité d'un grand nombre de complexes ont été déterminées. Elles sont élevées même dans l'eau.



Pour un ligand macrobicyclique donné on observe une *sélectivité de cation*, par exemple le composé (3) donne des cryptates alcalins ayant les stabilités suivantes :



Pour un même cation, la stabilité du complexe dépend du ligand. On observe une *sélectivité de cavité* marquée, comme on peut le voir en comparant les stabilités relatives pour (1), (2) et (3), dont la cavité intramoléculaire augmente de taille dans l'ordre : (1) < (2) < (3).



Un grand nombre de sels minéraux (p. ex. KSCN, KF, AgNO<sub>3</sub>, Ba(SCN)<sub>2</sub>...) peuvent être dissous dans les solvants organiques (p. ex. CHCl<sub>3</sub>).

Les *vitesse d'échange* des cations ont pu être mesurées par Résonance Magnétique Nucléaire (solutions dans D<sub>2</sub>O).

Elles sont de l'ordre de 30 sec<sup>-1</sup> pour les cryptates de (3) avec Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> mais sont beaucoup plus faibles pour les cations alcalino-terreux (Ba<sup>2+</sup> : environ 10<sup>-6</sup> sec<sup>-1</sup>).

On peut imaginer de nombreuses *applications* des propriétés de ces cryptates en Chimie fondamentale (activation des anions, rupture des paires ioniques, influence sur les réactions ioniques en milieu organique, électrochimie) en Chimie appliquée (séparation de mélanges de cations, mise au point d'échangeurs de cations spécifiques...), en Biologie (étude du transport de cations à travers les membranes).

## Références

B. DIETRICH, J.M. LEHN et J.P. SAUVAGE, *Tetrahedron Letters* 1969, 2885 et 2889; *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 2916; *Chem. Commun.* 1970, 1055.

Structure du cryptate [(3), Rb<sup>+</sup>] SCN<sup>-</sup> déterminée par cristallographie aux Rayons X: B. METZ, D. MORAS et R. WEISS, *Chem. Commun.* 1970, 217.

Auteuréfé

## Chemische Gesellschaft Zürich

25. November 1970

GEORGE NÉMETHY (The Rockefeller University, New York, N.Y., U.S.A.), *Statistische Thermodynamik von Bindungsgleichgewichten an Makromolekülen*

Bei der Analyse der nichtspezifischen Bindung von biegsamen Kettenmolekülen (z.B. Alkylsulfate oder Fettsäuren mit langen Alkylketten) an makromolekularen Oberflächen (z.B. auf Proteinen) müssen die inneren Freiheitsgrade der gebundenen Moleküle miterücksichtigt werden. Diese Moleküle können sowohl im frei gelösten Zustand wie wenn sie adsorbiert sind eine beträchtliche Zahl von Konformationen einnehmen. Wenn die verfügbare Oberfläche am Makromolekül nicht stark begrenzt ist (d.h. im Gegensatz zur spezifischen, substratartigen Bindung), besitzen selbst an der Oberfläche flach aufliegende Kettenteile zweidimensionale konformationelle Freiheit; außerdem brauchen nicht alle Kettensegmente eines gebundenen Moleküls mit der Oberfläche in Berührung zu sein. Das Vorhandensein von Schlaufen oder freien Kettenenden, die über die Oberfläche emporragen, erhöht die Zahl der möglichen Konformationen. Die erwähnten Freiheitsgrade beeinflussen die Bindungsgleichgewichte. Wenn mehrere Kettenmoleküle nahe aneinander gebunden werden, beeinflussen sie gegenseitig die konformationelle Freiheit. So verändern sich z.B. Zahl und Länge der flach aufliegenden Kettenstücke (zwischen Schlaufen) mit dem Sättigungsgrad der Oberfläche. Dadurch unterscheiden sich die Bindungsisothermen dieser Moleküle immer von denen starrer Moleküle. Beispielsweise ergibt die Scatchardsche Darstellung ( $\bar{N}/c$  vs.  $\bar{N}$ ) notwendigerweise eine gekrümmte Linie.

Wir haben eine statistisch-mechanische Beschreibung der Bindung solcher Kettenmoleküle auf geschlossenen makromolekularen Oberflächen entwickelt<sup>1</sup>. Die Oberfläche eines kugelhähnlichen Makromoleküls wird durch ein fast regelmäßiges Gitter dargestellt. Letzteres entsteht durch die Aufteilung der Seitenflächen eines Ikosaeders in eine entsprechende Anzahl von Dreiecken. Die Gitterpunkte, dargestellt durch die Dreiecksecken, binden je ein Segment des Kettenmoleküls. Sie besitzen eine Koordinationszahl von 6, mit Ausnahme von zwölf fünf-koordinierten Punkten an den Ecken des Ikosaeders. Die Berechnung der Zahl der Konformationen einer flach aufliegenden Kette erfolgt mittels einer Matrizendarstellung der Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen Gitterpunkten, gemäß der Markowschen Theorie für Kettenprozesse. Chemische Verschiedenheiten der Gitterpunkte werden durch entsprechende Boltzmannsche Faktoren für nichtkovalente Wechsel-

<sup>1</sup> N. LAIKEN und G. NÉMETHY, *J. Physic. Chem.* 1970, 4421, 4431.

wirkungsenergien berücksichtigt. Die gegenseitige Behinderung verschiedener Ketten (ausgeschlossene Oberfläche) wird auch in Betracht gezogen. Die Berechnung der Zahl der Konformationen in Schlaufen und freien Enden wird in einer ähnlichen Weise ausgeführt, mit der Annahme eines hypothetischen Gitters in der Lösung in der Nähe der Oberfläche. Die gesamte Rechnung kann sowohl auf ellipsoidähnliche Oberflächen angewandt werden wie auf Fälle, in denen nur ein begrenzter Teil der Oberfläche für die Adsorption verfügbar ist. Sie ist jedoch dadurch beschränkt, daß keine Konformationsänderung des Makromoleküls in Betracht gezogen ist.

Die zahlenmäßigen Ergebnisse sind zweier Art: Bindungsisothermen, d.h. Anzahl der gebundenen Ligandmoleküle als eine Funktion der Gesamtkonzentration des Liganden, und charakteristische Parameter für die Konformation der gebundenen Ligandenmoleküle, wie etwa die Bruchzahl der Segmente, die flach auf der Oberfläche liegen, durchschnittliche Zahl und Länge der gebundenen Kettenteile sowie Länge der Schlaufen und freien Kettenenden. Alle diese Parameter hängen vom Sättigungsgrad der Oberfläche ab. Daher kann man für diese Art von Bindung keine symmetrischen Bindungsisothermen erhalten (in der Darstellung mit dem Logarithmus der Konzentration auf der Abszisse), im Gegensatz zur Bindung von starren Molekülen. Dies bedeutet eine neue Art von negativer Kooperativität. Wenn sowohl Kettensegmente wie Gitterelemente chemisch verschiedener Natur sind (nichtpolare, polare, elektrisch geladene Gruppen, vgl. die oben angeführten Beispiele), können zweistufige Isothermen entstehen.

Experimentell wurde vielfach gefunden, daß die Stärke der Bindung der oben erwähnten Kettenmoleküle an Serumalbumin mit wachsender Länge der Alkylkette zunimmt. Diese Beobachtung kann quantitativ mittels der hier beschriebenen Theorie erklärt werden<sup>2</sup>. Würde man jedoch annehmen, daß die Ligandenmoleküle vollkommen starr und flach, d.h. in nur einer bestimmten Konformation, auf der Oberfläche des Eiweißmoleküls aufliegen, müßte die Bindung mit wachsender Kettenlänge wegen der großen dabei auftretenden Verluste an Entropie schwächer werden. Außerdem erhält man mit der hier beschriebenen Theorie auch eine bessere Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretisch berechneten Konzentrationsbereichen, in denen die Bindung stattfindet.

<sup>2</sup> N. LAIKEN und G. NÉMETHY, *Biochemistry*, in press.

Autoreferat

## Berner Chemische Gesellschaft

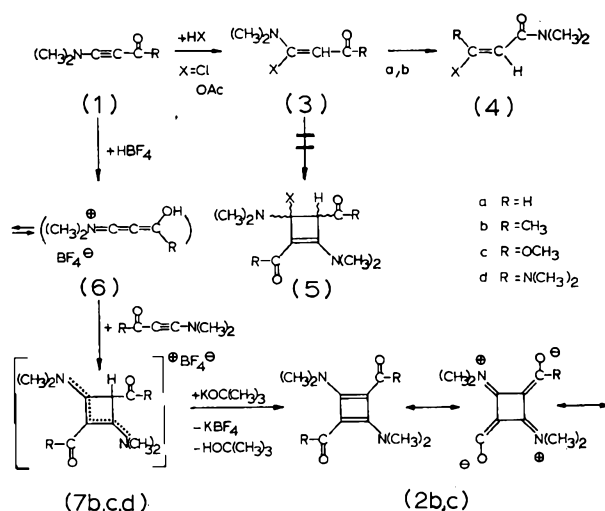
27. November 1970

MARKUS NEUENSCHWANDER (Institut für Organische Chemie der Universität Bern), *Über Push-Pull-Cyclobutadiene*<sup>1</sup>

Cyclobutadien erregte bereits im 19. Jahrhundert lebhaftes Interesse, nachdem F. A. KÉKULÉ für Benzol die bekannte Cyclohexatrienstruktur postuliert hatte. Die im Vergleich zu ihren offenkettigen Analogen auffallende Stabilität der benzoiden Aromaten führte schon bald zur Auffassung, daß sich alle zyklisch konjugierten Systeme, also auch Cyclobutadien und Cyclooctatetraen, durch eine ähnliche Reaktionsträgheit auszeichnen würden. Dies macht verständlich, weshalb sich gerade um die Jahrhundertwende zahlreiche Chemiker mit der Synthese des interessanten Vierrings beschäftigten. Alle Bemühungen hatten jedoch keinen Erfolg. – Erst mit der Entdeckung hoch-

reaktiver Dienophiler und mit dem Aufkommen leistungsfähiger spektroskopischer Methoden setzten nach 1955 intensive Bemühungen auf dem Cyclobutadiengebiet ein, die 1965 im Nachweis von Cyclobutadien als reaktiver Zwischenstufe durch R. PETTIT gipfelten.

Eine Stabilisierung des Grundkörpers ist prinzipiell möglich durch Anellierung, Komplexbildung, oder – nach einem Vorschlag von J. D. ROBERTS – durch Einführung von Push-Pull-Gruppen. In diesem Falle sollten sich die stereoelektronischen Effekte von zwei Push-Pull-Paaren besonders günstig auswirken. Die kürzlich geglückte Synthese von Acetylenen mit Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen<sup>2</sup> eröffnet eine attraktive Möglichkeit zur Synthese von Cyclobutadienen des Typs (2).



Eine direkte Dimerisierung der Acetylene (1) zu den Cyclobutadienen (2) ist allerdings nicht möglich, da Ausweichreaktionen oder Polymerisationen eintreten. Auch der sich anbietende Weg über (3) und (5) gelingt nicht, da sich die Primäraddukte (3) von Säuren wie HCl oder HOAc zu Säureamiden (4) umlagern. Orientierende Versuche zeigen, daß die Geschwindigkeit der Umlagerung in der Reihe F < Cl < Br ≈ OAc zunimmt, dagegen in der Reihe (1a) > (1b) > (1c) abnimmt.

Dagegen führt die Protonierung der Acetylene (1) mit HBF<sub>4</sub> über (6) zu stabilen zyklischen Fluoroboraten der Struktur (7), aus welchen durch schonende Eliminierung von HBF<sub>4</sub> mit Kalium-*t*-butylat die Push-Pull-Cyclobutadiene (2b) und (2c) gewonnen werden können, deren Struktur durch spektroskopische Befunde gesichert ist. Die beiden gewonnenen Verbindungen besitzen nur geringe thermische Stabilität. Immerhin kann das stabilere Derivat (2c) unter Feuchtigkeitsausschluß 4 Tage ohne merkliche Zersetzung bei Raumtemperatur gehalten werden, dimerisiert aber bei kurzem Erhitzen auf 110° zum entsprechenden Push-Pull-Cyclooctatetraen.

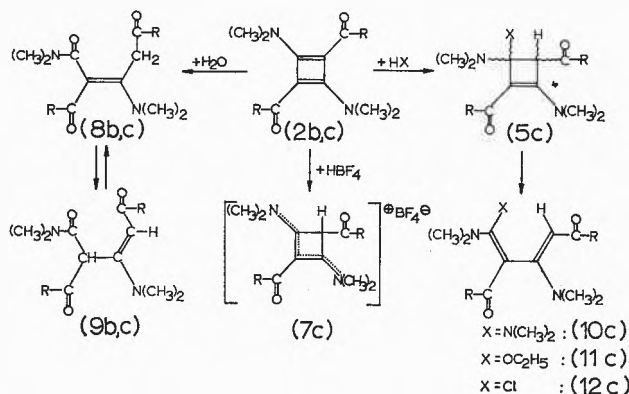
Die Cyclobutadiene (2) reagieren sehr leicht mit nukleophilen und elektrophilen Agenzien: So werden beim Umsatz mit HBF<sub>4</sub> die Cyaninsalze (7) quantitativ zurückgebildet. Auffallend ist die außerordentlich leicht eintretende Hydrolyse: Aus (2c) entsteht zunächst direktionspezifisch (8c), während sich bei Raumtemperatur allmählich ein Gleichgewicht (8c) ⇌ (9c) einstellt. Dieser Befund legt nahe, daß die Ringöffnung des zunächst gebildeten Cyclobutens über einen Mehrstufen-

<sup>1</sup> M. NEUENSCHWANDER und A. NIEDERHAUSER, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 520, dort weitere Zitate.

<sup>2</sup> H.-J. GAIS, K. HAFNER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2641, dort weitere Zitate.



prozeß erfolgt. Schließlich führt die Addition von Dimethylamin, Äthanol und HCl zu den Butadienen (10c), (11c) und (12c).



Mit der Synthese von Push-Pull-Cyclobutadienen (2) wird die durch HMO-Berechnungen vorausgesagte Stabilisierung von Cyclobutadien durch geeignete Paare von Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen bestätigt. Die thermische Instabilität und die Reaktivität der Verbindungen (2) mit Nukleophilen und Elektrophilen lassen aber vermuten, daß die Aktivierungsenergien insbesondere polarer Reaktionen relativ klein sind.

Autoreferat

## Einweihung des neuen Institutsgebäudes der ETH auf dem Hönggerberg, Zürich

11. Dezember 1970

THEODOR WIELAND (Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Abteilung Chemie, D-69 Heidelberg), *Struktur, Konformation und Wirkung der Cyclopeptide aus Amanita Phalloides*

Der grüne Knollenblätterpilz *A. phalloides* enthält rasch wirkende Giftstoffe (Phallotoxine) und langsamer, aber in geringerer Menge zum Tod führende (Amatoxine), außerdem mindestens ein die Phallotoxinwirkung antagonisierendes Cyclo-decapeptid (Antamanid).

Die Phallotoxine leiten sich von einem gemeinsamen Grundgerüst ab, das aus einem Ring von 7 Aminosäuren besteht, der durch eine S-haltige Brücke, entstanden durch oxydative Kondensation der SH-Gruppe einer Cysteinseitenkette mit der  $\alpha$ -Position des Indolsystems von Tryptophan in einen 15- und 18gliedrigen Ring geteilt ist. Eingriffe, die zum Verlust der Toxizität führen, sind: hydrogenolytische Öffnung der S-Brücke (Desthiophalloxin), hydrolytische Spaltung einer durch besondere Labilität ausgezeichneten Peptidbindung im 18gliedrigen Ring (Seco-15-phalloidin), Alkylierung des Indolstickstoffs mit Resten, die länger als 2 C-Atome sind. Ein Syntheseprodukt, in welchem der 15gliedrige Ring offen ist (Seco-18-phalloxin) ist ebenfalls ungiftig. Ohne Einfluß auf die Toxizität sind Veränderungen an der Peripherie, wie z.B. oxydative und reduktive Veränderungen der  $\gamma$ ,  $\delta$ -dihydroxylierten Seitenkette des Phalloidins oder Alkylierung des Indol-N mit kurzen Resten. Im ORD-Spektrum zeigen alle Phallotoxine und giftigen Abwandlungsprodukte zwei kräftige um 248 nm und 300 nm zentrierte positive Cotton-Effekte. Alle ungiftigen Derivate weichen davon ab, entweder durch Fehlen des kurzwelligen Effekts oder beider (H. FAULSTICH).

Das den Phallotoxinen entgegenwirkende Antamanid konnte nach mehreren Verfahren synthetisiert werden, u.a. nach

MERRIFIELD am Polystyrolharz unter Verwendung eines Peptide Synthesizer (CH. BIRR). Diese bequeme Methode gestattete auch die Synthese vieler in Aminosäure Nr. 1 (Valin) und Nr. 4 (Alanin) abweichender Strukturvarianten, von denen nur die mit Isoleucin oder Leucin in 1-Stellung mit Antamanid vergleichbare Schutzwirkung aufwiesen (L. LAPATSANIS). Antamanid hat eine deutliche Affinität zu  $\text{Na}^+$ , eine wesentlich geringere zu  $\text{K}^+$ -Ionen.

Die langsam wirkenden Amatoxine greifen wie die Phallotoxine Leber und Nieren an. Im Gegensatz zur Kenntnis des Wirkungsmechanismus der Phallotoxine ist bei den Amatoxinen ein erster Einblick auf molekularer Basis gelungen. Die ersteren beeinflussen in noch nicht exakt zu beschreibender Weise die Funktion der Leberzellmembran ( $\text{K}^+$ -Efflux, K. FRIMMER) und des cytoplasmatischen Membransystems, die letzteren verbinden sich im Zellkern mit einer DNS-abhängigen RNS-Polymerase und führen in winziger Menge zu deren Hemmung (L. FIUME, F. STIRPE, K. H. SEIFART, C. E. SEKERIS, S. T. JACOB u.a.).

In *A. phalloides* kommt auch ein ungiftiges Bicyclopeptid, Amanullin, vor, das sich durch das Fehlen einer  $\gamma$ -ständigen OH-Gruppe unterscheidet (A. BUKU). Die Toxizität läßt sich auch ausschalten durch Perjodatoxydation der  $\gamma$ ,  $\delta$ -Dihydroxyisoleucin-Seitenkette im  $\alpha$ -Amanitin, wobei aus der OH-Gruppe eine Aldehydgruppe gebildet wird (A. FAHRMEIR). Auch dieses «Aldoamanitin» ist ungiftig. Beide untöxischen Derivate haben auch keine Hemmwirkung bei der RNS-Polymerase, so daß ein Zusammenhang zwischen dem lethalen Lebereffekt der Amatoxine und der Enzymhemmung bestehen muß. Autoreferat

## Chemische Gesellschaft Freiburg

12. Januar 1971

Prof. Dr. HARALD SUHR (Chemisches Institut der Universität Tübingen), *Organische Synthesen im Plasma von Glimmentladungen*

Elektronenstoßprozesse mit organischen Molekülen sind gut bekannt und werden in der Massenspektroskopie zur Strukturklärung eingesetzt. Präparative Anwendungen gab es bisher nicht, weil in den früheren Versuchsanordnungen die Substanzen durch Elektronenstoß weitgehend zerstört und nur polymeres Material oder niedermolekulare Gase isoliert wurden. Durch apparative Verbesserungen und Optimierung des Verfahrens gelang es jetzt, Elektronenstöße für präparative Zwecke nutzbar zu machen. Die experimentellen Anordnungen ähneln einer Vakuumdestillation, bei der im Dampfraum mit Hilfe von Hochspannung, Mikrowellen oder besonders günstig mit Kurzwellen eine Glimmentladung erzeugt wird. Die im Laboratorium verwendeten Apparaturen arbeiten mit etwa 100 Watt und liefern pro Stunde 5 bis 10 g Reaktionsprodukt.

Eine Reihe von Reaktionen wurden untersucht und zum Teil als präparative Methoden ausgearbeitet. Besonders leicht lassen sich monomolekulare Reaktionen, z.B. Umlagerungen, durchführen, wie *trans*-Stilben in *cis*-Stilben mit 85%, Anisol und andere Alkyl-Aryl-Äther in *o*- und *p*-Alkylphenol mit 60 bis 70% Ausbeute. Ähnliche Umlagerungen zeigen Dialkylaniline, Acetanilid und Essigsäurephenylester. Sehr günstig verlaufen auch Eliminierungen. Sie können sehr schonend und selektiv durchgeführt werden. Gute Ausbeuten ergibt die Decarbonylierung von Aldehyden und Ketonen, z.B. Fluorenol zu Biphenylen mit 95%, Campher zu Trimethylbicyclohexan mit 70%. Auch Hydroxyverbindungen oder Isocyanate decarbonylieren mit guten Ausbeuten: Naphthol zu Inden, Phenylisocyanat über Phenylnitren zu Azobenzol. Andere leicht abspaltbare Gruppen sind molekularer Stickstoff oder Kohlendioxyd (Azobenzol zu Biphenyl, Carbonsäuren zu Kohlenwasserstoffen).



Bei einer Reihe von Verbindungen tritt unter Wasserstoffabspaltung Zyklisierung ein (z. B. *o*-Aminodiphenyl zu Carbazol mit 90%, Diphenyläther zu Dibenzofuran mit 50%). Manche Stickstoffheterozyklen dagegen bilden im Plasma offenkettige Verbindungen, z. B. Pyrrol gibt Crotonitril.

Bimolekulare Prozesse sind ebenfalls im Plasma möglich. Besonders leicht gelingen Dimerisierungen unter Wasserstoffabspaltung, z. B. Benzol zu Biphenyl mit 85%, Methylaromaten zu 1,2-Diaryläthanen mit 80 bis 95% Ausbeute. Zweikomponentenreaktionen sind apparativ aufwendiger und bisher erst in wenigen Beispielen untersucht worden (Benzol + Sauerstoff → Phenol, Benzol + Ammoniak → Anilin). Varianten der Plasmaumsetzungen, wie Abfangreaktionen, schnelles Abschrecken oder Einsatz von Katalysatoren, erweitern die Anwendungsmöglichkeiten beträchtlich; z. B. entsteht aus Acetylen nor-

malerweise nur Cupren, bei Katalysatorzusatz etwa 70% Styrol.

Untersuchungen zum Mechanismus der Plasmareaktionen sind wegen der Vielfalt der möglichen Elementarprozesse sehr schwierig und haben erst vereinzelte Ergebnisse gebracht. Sicherlich gibt es keinen einheitlichen Plasmamechanismus. Manche Reaktionen ähneln der Pyrolyse, andere der Photolyse. Besonders häufig findet man Analogien zur Massenspektroskopie.

Obwohl die Plasmachemie erst in den Anfängen steckt, hat sie schon viele interessante Resultate und eine Reihe von präparativen Anwendungsmöglichkeiten gebracht. Es ist zu erwarten, daß die Plasmachemie schon bald größere Bedeutung in der präparativen Chemie der Laboratorien und der Industrie erlangen wird.

*Autoreferat*

## Chronik



Werner Weber 60jährig

Am 6. März 1971 kann Prof. Dr. Werner Weber seinen 60. Geburtstag begehen. Der Jubilar, Bürger von Zürich, wuchs in Wädenswil auf. Im Herbst 1929 erhielt er den Maturitätsausweis der Oberrealschule der Kantonsschule Zürich. Anschließend studierte er an der ETH in Zürich, Abteilung für Naturwissenschaften chemisch-physikalischer Richtung. Nach dem Diplom als Naturwissenschaftler im Jahre 1933 arbeitete Weber zwei Jahre als wissenschaftlicher Assistent von Prof. Dr. E. WINTERSTEIN im Agrikultur-chemischen Institut der ETH. Während dieser, durch zwei Studienreisen ins Ausland unterbrochenen Tätigkeit erwarb Weber das Diplom für das höhere Lehramt. Im Juli 1935 promovierte er zum Dr. sc. nat. mit einer Dissertation über den Abbau des Nicotins bei der Fermentation des Tabakes.

Nach der Promovierung unterrichtete Dr. Weber bis 1938 als vollbeschäftigter Hilfslehrer an der Kantonsschule Zürich. 1937 folgte ein Lehrauftrag für anorganische Chemie an die damalige Handelshochschule St. Gallen, die ihn im Jahre 1947

als außerordentlichen Professor für Chemie und chemische Technologie wählte. Im Mai 1938 trat Dr. Weber als wissenschaftlicher Mitarbeiter in die Eidgenössische Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA) in St. Gallen ein. Direkt dem damaligen Direktor, Prof. Dr. J. JOVANOVIĆ, unterstellt, waren ihm Spezialaufgaben auf den Gebieten der Textil-, Leder- und Gummiindustrie anvertraut. Als Nachfolger von Prof. Dr. A. ENGELER, welcher nach dem Tode von Professor JOVANOVIĆ vom Bundesrat zum Direktor der EMPA St. Gallen gewählt worden war, übernahm Dr. Weber im Mai 1944 die Leitung der Abteilung für Lederindustrie. 1952 erfolgte die Beförderung zum Sektionschef. An für die Leder- und Schuhindustrie maßgebender Stelle hat Prof. Dr. Weber eine Epoche miterlebt und mitgestalten helfen können, welche besonders in der Lederherstellung mehr Neuerungen und Fortschritte gebracht hat als die vorherige, bis in die Urfänge der Menschheit reichende Zeit zusammengekommen.

Neben seiner Professur an der Hochschule St. Gallen für Wirtschafts- und Sozialwissenschaften und seinen Aufgaben als Leiter der Abteilung Leder und Schuhe der EMPA St. Gallen wirkt Herr Professor Weber rastlos als Mitglied oder als Präsident in zahlreichen nationalen und internationalen Fachgremien für die Materialprüfung. Mit unserer Gratulation zum 60. Geburtstag wünschen wir dem Jubilar für seine vielseitige Tätigkeit weiterhin Erfolg.

**Ehrung.** Die Schweizerische Chemische Gesellschaft hat Prof. Dr. HANS BROCKMANN, Göttingen, «für die vorbildlichen Arbeiten auf dem Gebiete der Strukturbestimmung und der Synthese wichtiger organischer Naturstoffe» zum Ehrenmitglied ernannt.

**Universität Basel.** Dr. G. BRUBACHER, Privatdozent für physiologische Chemie an der medizinischen Fakultät, wurden Titel und Rechte eines außerordentlichen Professors verliehen. – Dr. THOMAS H. SCHUCAN hat sich für das Gebiet «Theoretische Physik» habilitiert.

**Universität Bern.** Die Erziehungsdirektion des Kantons Bern hat PD Dr. HEINZ GAMSJÄGER die *venia legendi* für analytische Chemie und Lösungsschemie erteilt (Umhabilitierung von der Montanistischen Hochschule Leoben, Österreich). – Dr. EMIL KOWALSKI hat sich für das Gebiet der angewandten Physik habilitiert.

**Universität Zürich.** PD Dr. KURT BAUKNECHT wurde zum Extraordinarius für elektronische Datenverarbeitung und als Direktor des Instituts für elektronische Datenverarbeitung gewählt. – Assistenzprofessor Dr. FRANZ WALDNER wurde zum

Extraordinarius für Experimentalphysik befördert. – Dr. KARL ALEXANDER MÜLLER, Privatdozent für Festkörperphysik, wurde zum Titularprofessor ernannt.

*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.* Dr. HEINI GRÄNICH wurde zum ordentlichen Professor für Experimentalphysik befördert. – Dr. rer. nat. STEPHAN MÜLLER, zur Zeit ordentlicher Professor für Geophysik an der Universität Karlsruhe, wurde als Ordinarius für das gleiche Fach gewählt. – Als Assistenzprofessor am Laboratorium für Hochenergiephysik wurde PD Dr. HANS-JÖRG LEISI gewählt.

*Schweizerischer Nationalfonds.* Die im Stiftungsrat des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung vertretenen schweizerischen Hochschulen, wissenschaftlichen Körperschaften, die Bundesbehörden, die Erziehungsdirektorenkonferenz sowie weitere Institutionen haben folgende Neuernennungen vorgenommen: Zum neuen Präsidenten anstelle von Professor H. NEF (Zürich), der dem Stiftungsrat seit 1967 vorstand und nicht wiederwählbar war, wurde der bisherige Erste Vizepräsident, Nationalrat U. MEYER-BOLLER (Zollikon), gewählt. Als neue Vizepräsidenten wurden Professor L.-E. ROULET (Neuenburg) und Professor O. A. M. WYSS (Zürich) bestimmt.

*Neuer Chef der Sektion für Strahlenschutz.* Der Bundesrat hat Dr. WERNER HUNZINGER, bisher Leiter der Abteilung Sicherheit und Strahlenschutz bei der Eurochemic in Mol (Belgien), zum Leiter der Sektion Strahlenschutz des Eidgenössischen Gesundheitsamtes gewählt. Er tritt damit die Nachfolge von Prof. Dr. W. MINDER an, der altershalber von seinem Amt zurückgetreten ist.

*Ciba-Geigy AG.* Unerwartet ist im 66. Altersjahr RENÉ RIGG, Direktor der Ciba-Geigy AG, gestorben. Der Verstorbene hat als Kaufmann in 25-jähriger Tätigkeit zuerst den Farbstoffverkauf Übersee betreut und von 1954 an den Aufbau des Geschäftes der I.R. Geigy AG in Industriechemikalien geleitet. Von 1968 an stellte er seine große Erfahrung den Regionsdiensten in Übersee zur Verfügung.

*F. Hoffmann-La Roche & Co. AG.* Im Alter von 84 Jahren starb in Glarus Dr. AEGIDIUS TSCHUDI. Der Verstorbene war nach jahrzehntelanger Tätigkeit bei der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, deren Direktion er angehörte, im Jahre 1946 in den Ruhestand getreten.

† *Ch. Venkata Raman.* Am 21. November 1970 ist Prof. Dr. CH. VENKATA RAMAN, dem 1930 für die Entdeckung des nach ihm benannten Effektes der Nobelpreis für Physik verliehen wurde, im Alter von 82 Jahren in Madras (Indien) gestorben.

#### † Arthur Stoll

Kurz nach Vollendung seines 84. Lebensjahres ist Prof. Dr. Arthur Stoll, Ehrenpräsident der Sandoz AG und Begründer der pharmazeutischen Abteilung dieser Firma, gestorben. Arthur Stoll studierte an der ETH Zürich als Schüler von RICHARD WILLSTÄTTER, dem 1915 für seine Arbeiten über Pflanzenfarbstoffe, insbesondere des Chlorophylls, der Nobelpreis verliehen wurde. Nach seiner Promotion zum Doktor der Na-

turwissenschaften arbeitete Stoll zuerst weiterhin mit seinem Lehrer zusammen. Er zog mit WILLSTÄTTER nach Berlin an das Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, später nach München. Die Universität München verlieh dem erst Dreißigjährigen 1917 den Titel eines Professors. Doch Arthur Stoll entschloß sich, nach Basel zu ziehen und bei der damaligen Anilinfarbenfabrik Sandoz eine pharmazeutische Abteilung aufzubauen. Spätere Berufungen auf akademische Lehrstühle hat er stets ausgeschlagen. Wohl am bekanntesten sind die Beiträge Stolls und seiner Mitarbeiter auf den Gebieten der Mutterkornalkaloide und der Glukoside. Sechzehn Ehrendoktorate, davon acht pharmazeutische und drei medizinische, sowie zahlreiche weitere Ehrungen, darunter die Verleihung des Marcel-Benoist-Preises im Jahre 1942, sprechen für die hohe Wertschätzung, die Arthur Stoll in Kreisen der Forschung genoß. Bei der Firma Sandoz stieg er in rascher Folge zum technischen Direktor, zum Vizepräsidenten des Verwaltungsrates und zum Direktionspräsidenten auf. Während sieben Jahren leitete er in dieser Eigenschaft die Geschicke des Konzerns bis zu seinem Rücktritt aus dem aktiven Geschäftsleben am 31. März 1956. Auf den 1. Januar 1964 wurde Professor Stoll zum Präsidenten des Verwaltungsrates gewählt und nach seinem Rücktritt Ende 1967 zum Ehrenpräsidenten ernannt. Ein ausführlicher Überblick über die Tätigkeit und Persönlichkeit Arthur Stolls ist anlässlich seines 70. Geburtstages in *Chimia* 11 (1957) 85 erschienen.



## Informationen

### Vorträge

*Basler Chemische Gesellschaft.* 18. Februar: Prof. Dr. U.S. SCHINDEWOLF (Institut für Kernverfahrenstechnik der Technischen Hochschule Karlsruhe), Physikalische und chemische Eigenschaften solvatisierter Elektronen (17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

*Berner Chemische Gesellschaft.* 19. Februar: Prof. Dr. V. PRELOG (Institut für Organische Chemie der ETH Zürich), Pseudoasymmetrie in der organischen Chemie. – 26. Februar: PD Dr. F. BAERTSCH (Eidgenössisches Institut für Reaktorforschung, Würenlingen), Dampfdruckisotopie-Effekte, ihre Ursache und Bedeutung (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Anorganische Chemie der Universität).

*Chemische Gesellschaft Freiburg.* 2. März: Prof. Dr. H. Musso (Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe), Über Asterane. – 9. März: Prof. Dr. H. H. Günthard (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich), Redoxreaktionen von Übergangsmetallionen in dotiertem Saphir (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Institutes der Universität Freiburg).

*Société chimique de Genève.* 16–19 février: Cours de perfectionnement sur la spectrométrie de masse; organisé par le professeur Armand Buchs (Université de Genève). – 5 mars: Prof. Dr. W. Schneider (Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH Zürich), Complexes du groupe du fer avec les ligandes macrocycliques.

*Photographisches Kolloquium der ETH Zürich.* 26. Februar: Prof. Dr. H. Nassenstein (Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen), Interferenz, Beugung und Holographie mit Oberflächenwellen (17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25, Zürich).

*Chemische Gesellschaft Zürich.* 24. Februar: Prof. Dr. J. D. Dunitz (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), Constraints in Cyclic Molecules (18.15 Uhr im Hörsaal D2 des Chemiegebäudes der ETH).

*Schweizerische Chemische Gesellschaft.* Die diesjährige Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft wird am 7./8. Mai 1971 in Lausanne durchgeführt. Am Nachmittag des 7. Mai wird ein Symposium über «Neuere Aspekte der Stickstoffchemie» abgehalten. Zu diesem Symposium sind als Referenten die Professoren J. Chatt, Brighton, S. Hünig, Würzburg, und G. Wagnière, Zürich, eingeladen worden. Der 8. Mai ist für Diskussionsvorträge reserviert. Auskunft erteilt die Schweizerische Chemische Gesellschaft, c/o Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76, 8001 Zürich.

*INEL 71.* Vom 9. bis 13. März 1971 wird in der Basler Mustermesse die INEL 71, 5. Internationale Fachmesse für Industrielle Elektronik, durchgeführt.

*MEDEX 71.* Ebenfalls vom 9. bis 13. März 1971, aber vom übrigen Teil der INEL getrennt, findet in der Basler Mustermesse die MEDEX 71, Internationale Fachausstellung mit Fachtagungen für medizinische Elektronik und Bioengineering, statt. Es werden etwa hundert Firmen vertreten sein. Für das Programm der Fachtagungen, Anmeldung und weitere Auskünfte wende man sich an das Sekretariat MEDEX 71, Postfach, 4000 Basel 21.

*Veranstaltungen der Gesellschaft Deutscher Chemiker 1971.* 4./5. März in Münster (Westfalen): 3. Kolloquium des Arbeitskreises «Chromatographie» in der GDCh-Fachgruppe «Analytische Chemie». – 30. März bis 2. April auf Schloß Elmau, Mittewald: EUCHEM-Konferenz «Organische Chemie des Phosphors und der schweren Elemente der Gruppe Va» (die Teilnehmerzahl ist auf 100 begrenzt). – 28. April bis 2. Mai in Rottach-Egern: 37. Vortragsstagung der GDCh-Fachgruppe «Anstrichstoffe und Pigmente». – 17. bis 19. Mai in Bad Reichenhall: Vortragsstagung der GDCh-Fachgruppe «Wasserchemie». – 3./4. Juni in Düsseldorf: Gemeinsame Vortragsstagung der Chemikerausschüsse vom Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh), der Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute (GDMB), des Steinkohlenbergbauvereins (StBV) und der GDCh-Fachgruppe «Analytische Chemie». – 6. bis 9. Juli in Prag: 4. Europäisches Symposium «Lebensmittel – Fortschritte in der Verfahrenstechnik der Lebensmittelbearbeitung mit besonderer Berücksichtigung der Proteine, Enzyme und Aromen», veranstaltet von der Arbeitsgruppe «Lebensmittel» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieurwesen. – 10. bis 13. September in Karlsruhe: Vortragsstagung der Sektion Kristallkunde in der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft. 13. bis 18. September in Karlsruhe: Hauptver-

sammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker. – 27. September bis 1. Oktober in Göttingen: EUCHEM-Konferenz «Kinetik chemischer Elementarreaktionen» (die Teilnehmerzahl ist auf 100 begrenzt). – 28./29. September in Essen: Tagung «Analytik organischer Spurenstoffe im Wasser» veranstaltet von den GDCh-Fachgruppen «Wasserchemie», «Analytische Chemie», «Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie» und dem «Haus der Technik». – 4. bis 9. Oktober in Heidelberg: Colloquium Spectroscopicum Internationale XVI. – 13. bis 15. Oktober in Jülich: GDCh-Vortragsstagung der GDCh-Fachgruppe «Angewandte Elektrochemie». – Unterlagen über die genannten Veranstaltungen können nach Erscheinen auf Anforderung durch die GDCh-Geschäftsstelle, Postfach 119075, D-6000 Frankfurt am Main, zur Verfügung gestellt werden.

*Reaktionen in Mehrphasensystemen* ist das Thema des 7. Tutzing-Symposiums der Dechema, das vom 15. bis 18. März 1971 am Starnbergersee stattfindet. Die Teilnahme an dem Symposium ist nur auf Grund einer vorherigen Anmeldung und einer Bestätigung durch die Dechema möglich. Die Teilnehmergebühren betragen 200 DM, zuzüglich 11% Mehrwertsteuer, Aufenthalts- und Verpflegungskosten inbegriffen. Anmelde-schluß ist der 1. März 1971. Anfragen sind erbeten an Dechema, Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen, Postfach 970146, D-6000 Frankfurt am Main.

*Internationales Kolloquium «Chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation und ihre Bedeutung für die Untersuchung von Reaktionsmechanismen».* Dieses internationale Kolloquium findet am 18./19. März 1971 unter der Schirmherrschaft der Belgischen Chemischen Gesellschaft in Brüssel statt. Die vier Hauptvorträge werden gehalten von den Professoren G. L. Closs (Chicago), H. Fischer (Zürich), R. Kaptein (Leiden) und H. R. Ward (Providence). Für Auskunft und Anmeldung wende man sich an Professor G. Chiurdoglu, Université Libre de Bruxelles, Service de Chimie organique, avenue F.-D.-Roosevelt 50, B-1050 Bruxelles (Belgique).

*International Solvent Extraction Conference 1971.* In den Haag (Niederlande) findet vom 18. bis 23. April 1971 die «ISEC 71» statt. Das Programm umfaßt über 100 Referate aus 26 Ländern. Es ist zusammen mit den Unterlagen für die Anmeldung erhältlich bei ISEC 71, 14, Belgrave Square, London S.W.1 (U.K.).

*International Symposium on Free Radicals and Related Labile Organic Intermediates.* Dieses Symposium wird von der chemischen Abteilung des King's College in London am 19./20. April 1971 veranstaltet. Auskunft erteilt The Secretary of the Symposium «Free Radicals», Chemistry Department, King's College, Strand, London WC2R 2LS (U.K.).

*International Symposium on Acetylenes, Allenes and Cumulenes.* The Chemical Society veranstaltet in der Zeit vom 5. bis 8. Juli 1971 ein internationales Symposium mit dem Thema «Acetylenes, Allenes and Cumulenes» in Nottingham (Großbritannien). Hauptvorträge werden halten J. F. Arens (Utrecht), F. Böhlmann (Berlin), F. Dale (Oslo), T. Jacobs (California Institute of Technology), Sir Edward Jones (Oxford) und R. A. Raphael (Glasgow). Auskunft erteilt Dr. John F. Gibson, The Chemical Society, Burlington House, London W1V 0BN (U.K.).

*EUCHEM-Konferenz über Photochemie.* In der Zeit vom 15. bis 21. April 1971 wird in Portmeiron (Nordwales) eine EUCHEM-Konferenz mit dem Thema «Radiationless Processes in Photochemistry» veranstaltet. Auskunft erteilt Dr. B. Brocklehurst, Chemistry Department, The University, Sheffield S3 7HF (U.K.).

*Propack.* In den Centenaire-Hallen in Brüssel wird vom 8. bis 13. Juni 1971 die 3. Internationale Verpackungsausstellung «Propack» durchgeführt unter der Schirmherrschaft der «European Packaging Federation». Am 10. und 11. Juni findet außerdem ein Kolloquium mit dem Thema «Die Verpackung, Expansionsfaktor vieler Unternehmen» statt. Auskunft erteilt

die Internationale Brüsseler Messe, Palais du Centenaire, Bruxelles 2 (Belgique).

**Interkama 1971.** Das vom Kongreß-Beirat der Interkama 1971 erarbeitete Kongreßprogramm ist jetzt vom Präsidenten des 5. internationalen Kongresses mit Ausstellung für Meßtechnik und Automatik endgültig verabschiedet worden. Danach werden im Vortragszentrum des Geländes der neuen Messe Düsseldorf im Zeitraum vom 15. bis 20. Oktober 1971 insgesamt 11 Themengruppen mit 49 Übersichts- und Fachvorträgen von Autoren aus 9 Ländern behandelt. Da die mit dem Kongreß verbundene Ausstellung nunmehr als Exponat die «Planung und Systemtechnik» mit umfaßt, lag es nahe, die Kongreßthemen entsprechend auszuwählen. Näheres ist zu erfahren bei der Düsseldorfer Messengesellschaft mbH, NOWEA, Postfach 10203, D-4 Düsseldorf 10.

**XI. Fatipec-Kongreß.** «Fortschritt und Entwicklung in der Produktion, Charakterisierung und Anwendung der Anstrichstoffe und Druckfarben» lautet das Thema des XI. Fatipec-Kongresses (Fédération des Associations de Techniciens des Industries des Peintures, Vernis, Emaux et des Encres d'Imprimerie de l'Europe Continentale), der vom 11. bis 16. Juni 1972 in Florenz stattfinden wird. Er wird auch ein wissenschaftliches Symposium mit dem Thema «Wechselwirkung zwischen Pigmenten und Bindemittel bei Anstrichstoffen im flüssigen Zustand» umfassen. Die Adresse des Kongreßsekretariates lautet: Via S. Giovanni di Dio 7, I-20123 Milano.

**International Chemical and Petroleum Engineering Exhibition 1972.** Das Datum für diese Veranstaltung wurde für die Zeit vom 18. bis 22. September 1972 festgelegt. Sie findet wie üblich in Olympia, London, statt. Die Adresse lautet: Industrial and Trade Fairs Ltd., Commonwealth House, New Oxford Street, London WC1A.

**Comité International des Dérivés tensio-actifs (C.I.D.).** Als Nachfolger des zurücktretenden Generalsekretärs des C.I.D., DE WITT, wurde JACQUES BIDAULT gewählt. Das Exekutivkomitee des 6. Internationalen Kongresses für grenzflächenaktive Stoffe, der vom 11. bis 16. September 1972 in Zürich stattfinden wird, ist wie folgt ernannt worden: Dr. OBRIST, Präsident; Dr. GANZONI, Generalsekretär; Dr. KELLER, Exekutivsekretär. Prof. Dr. H. ZOLLINGER wird das wissenschaftliche Komitee präsidieren. Das Sekretariat des C.I.D. wurde an den Sitz der Union des Industries Chimiques de France, avenue Marceau 64, Paris 8<sup>e</sup>, verlegt. – An der 15. Tagung der «Commission Internationale de Terminologie» (C.I.T.) des «Comité International des Dérivés tensio-actifs» (C.I.D.), sind folgende Geschäfte abgewickelt worden: In erster Lesung wurden die Definitionen folgender Begriffe angenommen: Lyotropie – Hydrotropie; Lyophilie – Lyophobie; lyophile Gruppe – lyophobe Gruppe. Außerdem wurden von der C.I.T. einige Definitionsänderungen genehmigt, die anlässlich der letzten Tagung des Technischen Komitees der ISO/TC-91 beschlossen worden waren. Die russische Übersetzung des «Vokabulariums der grenzflächenaktiven Stoffe» liegt vor. Sowohl die italienische als auch die tschechische Übersetzung sind in Arbeit und sollen demnächst publiziert werden. Die C.I.T. beschäftigt sich mit einer Einteilung der Bibliographie über grenzflächenaktive Stoffe, die ein schnelles Speichern und Auffinden solcher Informationen erlaubt. Eine neu geschaffene Arbeitsgruppe wurde mit dieser Arbeit betraut. Das C.I.D. beabsichtigt, ein weltweites Informationssystem zu schaffen und zu diesem Zweck auch die Möglichkeiten der EDV zu nützen. Die nächste Tagung der C.I.T. findet im April in Paris statt.

**Neues Statut der EAWAG.** Der Bundesrat hat eine Verordnung über die Organisation und den Betrieb der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz in Dübendorf (EAWAG) erlassen. Die seit dem Jahre 1945 als Institut der ETH Zürich bestehende EAWAG wird dadurch in eine Annex-Anstalt der Eidgenössischen Technischen Hochschulen mit eigenem, von der ETH Zürich losge-

löstem Budget umgewandelt. Der Aufgabenkatalog der EAWAG erstreckt sich wie bisher auf die Forschung, die Lehre und Beratung auf den Gebieten der Wasserversorgung, der Abwasserableitung und -reinigung, der schadlosen Beseitigung schlammiger und fester Abfallstoffe sowie auf die übrigen Bereiche des Gewässerschutzes. Die EAWAG wird außerdem ermächtigt, für die Weltgesundheitsorganisation die Aufgaben eines internationalen Referenzzentrums für Abfallbeseitigung (International Reference Centre for Wastes Management) zu übernehmen. Der Schweizerische Schulrat ist Aufsichtsbehörde über die EAWAG. Eine Kommission, bestehend aus höchstens 15 Mitgliedern der an den Aufgaben der Anstalt interessierten Hochschulinstitute sowie eidgenössischen und kantonalen Ämtern und privaten Organisationen, berät den Schulrat und den Direktor der EAWAG in allen für die Tätigkeit der Anstalt sowie ihre Beziehungen zur Wissenschaft und Praxis wichtigen Fragen.

**Richtlinien über die Reinheit chemisch einheitlicher Arzneimittelsubstanzen.** Bekanntlich ist es in der pharmazeutischen Praxis nicht möglich, absolut reine Arzneimittelsubstanzen herzustellen. Eine Expertengruppe der «Pharmaceutical Industries' Association in the E. F. T. A.» (P. I. A.) hat sich deshalb eingehend mit der Frage der «Reinheit chemisch einheitlicher Arzneimittelsubstanzen» auseinandergesetzt und das Ergebnis ihrer Erörterungen in einer Entschliessung zusammengefaßt. Diese Richtlinien zielen darauf ab, daß bei zukünftigen Festlegungen von Normen für die Reinheit von Arzneimittelsubstanzen seitens der zuständigen Gremien auf realistische Kriterien abgestellt werden möge. Die sechs Seiten umfassende, vervielfältigte Schrift liegt in englischer Sprache vor. Interessenten können sich an die Pharma Information (Informationsstelle der forschenden pharmazeutischen Firmen Ciba-Geigy, Roche, Sandoz, Wander), Elsässerstraße 233, 4056 Basel, wenden, oder an das Büro der P. I. A., P. B. 209, Gottfried-Keller-Straße 7, 8024 Zürich, Tel. 051 47 50 30.

**Wasser – Abgas – Abfall** lautet der Titel von Band 64 der Dechema-Monographien. Aus Anlaß der Achema-Tagung 1970 wurde die im Jahre 1964 begonnene und 1967 weitergeführte Vortragsreihe über dieses aktuelle Thema erneut fortgesetzt. Der vorliegende Band 64 umfaßt einen Plenarvortrag, drei Übersichtsvorträge und 20 Informationsvorträge aus vielen Bereichen der Wasseraufbereitung, der Abgasreinigung und Entstaubung, der Abfallbeseitigung sowie einzelne Beiträge über spezielle Meßprobleme. Der Themenkreis wird durch die vorhergehenden Bände 52 und 59 abgerundet. Die Vorträge sind in ihrer Originalsprache wiedergegeben. Mit Ausnahme von drei englischen Texten liegen die Abhandlungen in deutscher Sprache vor. Als Ergänzung wurden Zusammenfassungen in deutscher, englischer und französischer Sprache vorangestellt. Ein Sachregister beschließt den Band, der im Verlag Chemie, Weinheim, erschienen ist und 348 Seiten umfaßt. Er kostet für Dechema-Mitglieder und Mitgliedsvereine der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen DM 48,45, für Nichtmitglieder DM 60,55.

**Fachwörterbuch für NC-Maschinen.** «NC-Maschinen – Fachwörter und Definitionen» lautet der Titel eines soeben im Verlag des Vereins Deutscher Ingenieure (VDI) erschienenen mehrsprachigen (deutsch, englisch, französisch, italienisch) Nachschlagewerks, das all denen eine Hilfe sein wird, die mit Betrieb oder Service, bei Verkaufsgesprächen oder Literaturstudien mit numerisch gesteuerten Arbeitsmaschinen zu tun haben. Entsprechend der zunehmenden Bedeutung von NC-Maschinen ist die Terminologie dieses Gebietes in ständigem Wachstum begriffen. Soweit bisher feste Begriffe geprägt wurden, sind sie in dem neuen Band verzeichnet. Die Definitionen wurden, soweit möglich, den einzelnen DIN-Normen, VDI-Richtlinien und den vorliegenden ISO-Empfehlungen entnommen. Zu jedem Begriff ist der entsprechende englische, französische und italienische Fachausdruck angegeben. Alpha-

betische, nach Sprachen getrennte Register am Ende des Bandes erleichtern das Auffinden der Suchwörter. Der Band kostet DM 22,-, VDI-Mitglieder erhalten 10% Rabatt. Anfragen sind zu richten an die Presse- und Informationsstelle des Vereins Deutscher Ingenieure, Postfach 1139, D-4 Düsseldorf 1.

**International List of Periodical Title Word Abbreviations.** The availability of an «International List of Periodical Title Word Abbreviations» sponsored by Unesco and the International Council of Scientific Unions and prepared within the framework of the UNISIST Study for the UNISIST/ICSU AB Working Group on Bibliographic Descriptions, is announced. The International List contains over 7000 words or word roots with their recommended abbreviations. The List dated 1970 is based upon the Word-Abbreviations Lists published since 1966 by the National Clearinghouse for Periodical Title Word Abbreviations of the American National Standard Institute, Standards Committee Z39. Copies of the International List may be purchased from: ICSU AB Secretariat, 17, rue Mira-beau, F-75 Paris 16<sup>e</sup> (France). The price per copy is U.S. \$ 4.50 plus mailing charges.

**Preis «Biochemische Analytik».** Dieser mit 10 000 DM dotierte Preis wurde von Boehringer Mannheim GmbH gestiftet. Er wird für hervorragende Arbeiten auf dem Gebiet der biochemischen Analytik alle zwei Jahre anlässlich der Tagung «Biochemische Analytik» in München vergeben. Für die Verleihung während der Tagung 1972 (25. bis 28. April) können Arbeiten, die in der Zeit zwischen dem 1. Januar 1970 und dem 30. September 1971 publiziert oder zur Publikation angenommen sein müssen, bis spätestens 15. November 1971 in dreifacher Ausfertigung eingereicht werden an Dr. ROSMARIE VOGEL, Sekretärin für den Preis «Biochemische Analytik», Nußbaumstraße 20, D-8000 München 15.

#### *Rapport du Comité Suisse de Chimie pour 1970*

**1. Composition:** Changements survenus depuis le 31 octobre 1969: Par suite du décès du Docteur R. MÜLLER, Président de la Société Suisse de Chimie analytique et appliquée, le Docteur YVES SIEGWART, chimiste cantonal à Brunnen, a été appelé à lui succéder comme Président de cette Société. D'autre part, M. E. JUNOD ayant quitté la présidence de la Société Suisse des Industries Chimiques, M. YVES DUNANT, administrateur délégué de Sandoz S. A., a été appelé à lui succéder. Rappelons que la présidence du Comité Suisse de la Chimie est confiée à Monsieur E. CHERBULIEZ (Genève); Société Suisse de Chimie, M. R. FIRMENICH (Genève; Société Suisse des Industries chimiques) étant vice-président, et M. H. LEHNER (Berne; Société des Microanalystes Suisses), secrétaire.

**2. Activités nationales:** En dehors des affaires courantes réglées par correspondance, le Comité a notamment continué l'examen du problème de «l'image» de la Chimie au sein de notre population.

**3. Activités internationales:** Le Comité Suisse de la Chimie représente la Suisse à la fois au sein de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée et de l'Union internationale de Biochimie. Le recours de l'Union internationale de Biochimie à la collaboration directe du Comité Suisse de la Chimie s'est limité au règlement de la cotisation de notre pays à cette union. Quant à l'Union internationale de Chimie pure et appliquée, en dehors des affaires courantes réglées par correspondance, le Comité Suisse de la Chimie s'est occupé notamment de la préparation de la participation de la Suisse à la prochaine Conférence de l'Union qui aura lieu à Washington du 15 au 23 juillet 1971. La Suisse peut y envoyer une délégation de 6 membres. En outre, une candidature d'un savant suisse comme membre du Bureau de l'Union est en préparation.

E. CHERBULIEZ  
Président du Comité Suisse de la Chimie

---

## *Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes*

### **Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes**

Der Preis im Betrag von 4000 Franken wird anlässlich der Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1972 für eine hervorragende Arbeit auf dem Gebiete der

#### **Physikalisch-organischen Chemie**

verliehen. Es werden persönliche Bewerbungen wie auch Vorschläge von Drittpersonen berücksichtigt, die bis spätestens 30. September 1971 zusammen mit den entsprechenden veröffentlichten oder unveröffentlichten Arbeiten in zweifacher Ausführung an den Vorsitzenden der begutachtenden Kommission Prof. Dr. W. SIMON, Eidgenössische Technische Hochschule, Laboratorium für Organische Chemie, Universitätstraße 6/8, 8006 Zürich, eingereicht werden. 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. Auskünfte erteilt der Vorsitzende der begutachtenden Kommission.

---

#### **Neue Mitglieder**

Urs Gut, cand. chem., Falkenweg 3, 3012 Bern  
Dr. Ulrich Salzmann, Kirchstraße 2A, 3007 Bern  
Dr. Jürg P. Seiler, Waisenhausstraße 21, 8820 Wädenswil  
Dr. Karl E. Trefzer, St. Albanring 206, 4000 Basel

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 November 1970, verglichen mit November des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

| Warenbezeichnung                                                                                                                                                                                   | Kapitel | Export         |                          | Nov. 1969      | Total Jan. bis Nov. 1969 | Import         |                          | Nov. 1969      | Total Jan. bis Nov. 1969 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|
|                                                                                                                                                                                                    |         | Nov. 1970      | Total Jan. bis Nov. 1970 |                |                          | Nov. 1970      | Total Jan. bis Nov. 1970 |                |                          |
| Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen                                   | 28      | 5941           | 59 262                   | 5486           | 69 352                   | 24 920         | 246 990                  | 19 388         | 214 994                  |
| Organische chemische Erzeugnisse                                                                                                                                                                   | 29      | 149 892        | 1 520 370                | 113 170        | 1 326 461                | 92 440         | 986 721                  | 75 415         | 759 073                  |
| Pharmazeutische Erzeugnisse                                                                                                                                                                        | 30      | 72 228         | 830 537                  | 73 451         | 783 917                  | 13 032         | 185 772                  | 15 339         | 153 277                  |
| Chemische Düngemittel                                                                                                                                                                              | 31 a    | 53             | 407                      | 18             | 1 320                    | 2 807          | 52 106                   | 2 615          | 49 202                   |
| Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten                                                                    | 32      | 84 622         | 899 292                  | 73 527         | 793 537                  | 21 228         | 212 516                  | 17 481         | 168 230                  |
| Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel                                                                                                                      | 33      | 15 638         | 195 273                  | 15 438         | 175 717                  | 8 737          | 104 940                  | 8 121          | 87 085                   |
| Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs | 34      | 8 817          | 98 158                   | 9 696          | 97 657                   | 6 982          | 71 953                   | 6 341          | 66 228                   |
| Eiweiß-Stoffe und Klebstoffe                                                                                                                                                                       | 35      | 730            | 9 622                    | 789            | 8 797                    | 2 822          | 28 861                   | 2 254          | 24 838                   |
| Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen, leicht entzündliche Stoffe                                                                                       | 36 b    | 425            | 6 519                    | 394            | 4 990                    | 497            | 7 690                    | 529            | 18 632                   |
| Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke                                                                                                                                                   | 37 c    | 80             | 1 069                    | 121            | 699                      | 1 075          | 9 886                    | 836            | 8 562                    |
| Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie                                                                                                                                                  | 38      | 30 906         | 420 422                  | 29 683         | 363 610                  | 12 726         | 166 299                  | 13 303         | 141 163                  |
| Kunststoffe, Celluloseäther und -ester                                                                                                                                                             | 39 d    | 23 536         | 249 608                  | 23 233         | 225 211                  | 46 359         | 517 954                  | 42 448         | 449 378                  |
| Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung                                                                                                                                                | div. e  | 5 726          | 59 515                   | 5 060          | 52 476                   | 24 011         | 211 904                  | 17 929         | 201 560                  |
| <b>Total</b>                                                                                                                                                                                       |         | <b>398 594</b> | <b>4 350 054</b>         | <b>350 066</b> | <b>3 903 744</b>         | <b>257 636</b> | <b>2 803 592</b>         | <b>221 999</b> | <b>2 342 222</b>         |
| Zuwachstate gegenüber dem Vorjahr in %:                                                                                                                                                            |         | + 13,9         | + 11,4                   | + 5,9          | + 19,2                   | + 16,1         | + 19,7                   | + 25,5         | + 18,8                   |

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

a Ohne Position 3101. – b Ohne Position 3607.10. – c Nur Position 3708.01. – d Ohne Position 3907. – e Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. – 7 0706. – 11 1108, 1109. – 12 1201.30, 1207, 1208. – 13 1301, 1302, 1303. – 15 1502.10, 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 November 1970, kumulativ für Januar bis November 1970, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

| Warengruppen                                         | November 1970    | Anteil in % der Gesamtausfuhr | Total Jan. bis Nov. 1970 | November 1970    | Anteil in % der Gesamtausfuhr | Total Jan. bis Nov. 1969 |
|------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 478 548          | 23,8                          | 4 605 735                | 404 323          | 21,8                          | 4 035 881                |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 122 268          | 6,1                           | 1 252 215                | 112 916          | 6,1                           | 1 150 105                |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 88 286           | 4,4                           | 866 891                  | 75 752           | 4,1                           | 740 183                  |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 18 338           | 0,9                           | 143 878                  | 11 568           | 0,6                           | 123 275                  |
| Diverse Metalle                                      | 110 460          | 5,5                           | 1 224 013                | 113 077          | 6,1                           | 1 089 889                |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 61 546           | 3,1                           | 608 854                  | 61 789           | 3,3                           | 639 761                  |
| Uhren                                                | 261 770          | 13,0                          | 2 372 681                | 269 595          | 14,6                          | 2 232 977                |
| <b>Chemische Erzeugnisse</b>                         | <b>398 594</b>   | <b>19,8</b>                   | <b>4 350 054</b>         | <b>350 066</b>   | <b>18,9</b>                   | <b>3 903 744</b>         |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 174 851          | 8,7                           | 1 741 797                | 167 746          | 9,1                           | 1 625 801                |
| Übrige Warengruppen                                  | 295 744          | 14,7                          | 2 883 499                | 286 063          | 15,4                          | 2 532 039                |
| <b>Total</b>                                         | <b>2 010 405</b> | <b>100,0</b>                  | <b>20 049 617</b>        | <b>1 852 895</b> | <b>100,0</b>                  | <b>18 073 655</b>        |
| Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr (in %):           | + 8,5            |                               | + 10,9                   | + 8,9            |                               | + 14,5                   |

## Schweizerische Gesamteinfuhr

| Warengruppen                                         | November<br>1970 | Anteil in %<br>der Gesamt-<br>einfuhr | Total<br>Jan. bis<br>Nov. 1970 | November<br>1970 | Anteil in %<br>der Gesamt-<br>einfuhr | Total<br>Jan. bis<br>Nov. 1969 |
|------------------------------------------------------|------------------|---------------------------------------|--------------------------------|------------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 271 589          | 11,3                                  | 2 835 822                      | 199 293          | 9,7                                   | 2 030 425                      |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 150 035          | 6,2                                   | 1 424 626                      | 127 835          | 6,2                                   | 1 144 428                      |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 59 846           | 2,5                                   | 589 565                        | 45 776           | 2,2                                   | 474 812                        |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 204 964          | 8,5                                   | 2 372 354                      | 197 649          | 9,6                                   | 1 937 169                      |
| Diverse Metalle                                      | 295 585          | 12,3                                  | 3 489 014                      | 282 390          | 13,7                                  | 2 451 828                      |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 73 139           | 3,1                                   | 744 249                        | 81 438           | 4,0                                   | 714 440                        |
| Uhren                                                | 16 688           | 0,7                                   | 161 193                        | 13 325           | 0,7                                   | 125 272                        |
| Chemische Erzeugnisse                                | 257 636          | 10,7                                  | 2 803 592                      | 221 999          | 10,8                                  | 2 342 222                      |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 193 416          | 8,0                                   | 2 173 247                      | 179 692          | 8,7                                   | 1 943 832                      |
| Übrige Warengruppen                                  | 883 968          | 36,7                                  | 8 748 541                      | 707 324          | 34,4                                  | 7 413 486                      |
| <b>Total</b>                                         | <b>2 406 866</b> | <b>100,0</b>                          | <b>25 342 203</b>              | <b>2 056 721</b> | <b>100,0</b>                          | <b>20 577 914</b>              |
| Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):            | + 17,0           |                                       | + 23,2                         | + 23,8           |                                       | + 16,3                         |

**Argentinien.** Die schon seit geraumer Zeit erwarteten Maßnahmen der argentinischen Regierung zur Beschränkung der Einfuhr sind am 1. Dezember 1970 in Kraft getreten. Einerseits wurden die Zollsätze bis 30% erhöht, und andererseits ist eine Liste der «entbehrlichen Waren» veröffentlicht worden, für welche Ansätze von 130, 140 oder 200% verwendet werden.

**Bolivien.** In Bolivien wurde vor kurzem ein am 27. August 1970 erlassenes Regierungsdekret veröffentlicht, das gegen den Patentschutz für chemische, biologische, pharmazeutische sowie diätetische Erfindungen gerichtet ist.

**Jugoslawien.** Die jugoslawische Regierung hat einer Empfehlung der Nationalbank auf Senkung der Einfuhrdepots zugestimmt. Die 90-Tage-Depots wurden mit Wirkung vom 1. Dezember 1970 von ursprünglich 50% auf 30% reduziert. Eine weitere Ermäßigung auf 20% ist ab 1. Januar 1971 zu erwarten.

**Norwegen.** Die norwegische Regierung hat am 8. Dezember 1970 einen sofortigen Preisstopp zur Bekämpfung inflationärer Tendenzen angeordnet. Diese Maßnahme verbietet ferner eine Erhöhung der Löhne, soweit sie nicht vorher in Tarifverträgen vereinbart wurden.

**Philippinen.** Die Banken in den Philippinen haben der Kundschaft mitgeteilt, daß für die Eröffnung von Akkreditiven das Bardepot von 30 auf 50% des Akkreditivbetrages erhöht wurde. Die Banken behalten die Depots, die nicht verzinst werden, bis zur Ankunft der Waren.

**Spanien.** Die spanische Regierung hat am 3. Dezember 1970 die Frist für die Erhebung des Einfuhrdepots bis zum 30. Juni 1971 verlängert. Gleichzeitig wurde der Ansatz von 20 auf 10% des Gesamtwertes der einzuführenden Waren herabgesetzt.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Bücherbesprechungen

**Grundlagen der organischen Chemie.** Von H. R. CHRISTEN. 928 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau, und Diesterweg-Salle, Frankfurt am Main 1970. Gebunden Fr. 88.-. – Der tiefgreifende Wandel, den die organische Chemie in jüngster Zeit erfahren hat, spiegelt sich deutlich in den Hochschullehrbüchern der letzten dreißig Jahre wieder. Stand früher die Beschreibung der «stofflichen» Vielfalt organischer Verbindungen im Vordergrund, so ist heute die chemische «Reaktion» selber zum Ausgangs- und Mittelpunkt der Betrachtung geworden. Dem Studierenden wird damit eine Möglichkeit eröffnet, ausgehend von dem, was verschiedensten Stoffen gemeinsam ist – der Reaktion –, rasch zu einem tieferen Verständnis der vielschichtigen, organischen Materie vorzudringen. Allerdings wird ihm diese Art, organische Chemie zu erlernen, nur dann von Nutzen sein, wenn er mit den dazu notwendigsten, rein physikalisch-chemischen und mathematischen Grundlagen bereits ausreichend vertraut ist; eine Bedingung, der das vorliegende Werk immer wieder Rechnung trägt, ohne die es aber kaum richtig verdaut werden kann. – In einem ersten Teil erhält der Studierende einen ordnenden Einblick in die Vielfaltigkeit organischer Verbindungen sowie in die dem Forscher heute zur Verfügung stehenden Methoden, Geräte und Kriterien. Dazu werden einleitend für die organische Chemie unerläßliche Kapitel der allgemeinen Chemie in knappester Form repetiert (wellenmechanische Beschreibung des Atoms und der chemischen Bindung; physikalisch-chemische Methoden der Reindarstellung und der Strukturermittlung organischer Substanzen). Es folgt die systematische Beschreibung der nach funktionellen Gruppen geordneten, wichtigsten Stoffklassen; physikalisch-chemische Aspekte wie elektronische, spektrale und stereochemische Eigenschaften mit den sich daraus ergebenden Regeln und Gesetzmäßigkeiten stehen im Vordergrund, während die typischen Reaktionen zunächst nur erwähnt werden.

Darauf aufbauend, kommt die eigentliche organische Chemie im zweiten und dritten Teil des Werkes klar zum Zuge: Auf eine summarische Repetition der zum Erfassen von Reaktionsabläufen (Mechanismen) notwendigen thermodynamischen und kinetischen Parameter und Gesetzmäßigkeiten sowie einer knappen Betrachtung des Übergangszustandes und der Zusammenhänge von Struktur und Reaktivität folgt in zwölf logisch aufgebauten, sich ergänzenden Abschnitten die Beschreibung organischer Reaktionen (Substitution, Eliminierung, Addition, Radikalreaktionen, Red-Ox-Vorgänge und Umlagerungen). An Hand geschickt ausgewählter Beispiele lernt der Student, durchwegs vom heutigen Erkenntnisstand her, organische Reaktionen zu verstehen; gleichzeitig wird sein stoffliches Wissen außerordentlich bereichert. Das Buch schließt mit einer speziellen Beschreibung von Heterozyklen, Lipoiden, Terpenen, Steroiden, Kohlehydraten, Proteinen, Polymeren und Farbstoffen. Es handelt sich dabei wiederum nicht um eine möglichst erschöpfende Sammlung des Stoffes, vielmehr wird, an Hand modernster Gesichtspunkte, das Wesentliche herausgestellt. – Wie im Titel des Werkes zum Ausdruck kommt, sollen die Grundlagen der organischen Chemie vermittelt werden; dies ist dem Autor in vorzüglicher Weise gelungen. Die gut verständliche klare Darbietung und die übersichtliche Anordnung der behandelten Materie werden den ernsthaft Studierenden immer wieder anregen, das eine oder andere der im Anhang erwähnten Bücher zur Hand zu nehmen, um seine Kenntnisse zu vertiefen. Die jedem Abschnitt zum Zwecke der Selbstkontrolle beigefügten Fragen werden ebenfalls den Wunsch nach weiteren Studien wachhalten. Dem Lehrenden selbst kann das Werk durchaus eine nützliche Hilfe sein. Es sollte in keiner Handbibliothek fehlen und dem Studenten zu einem erschwinglicheren Preise zugänglich gemacht werden. H. Moll



**Solid-Liquid Equilibrium.** Von R. HAASE und H. SCHÖNERT. The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Topic 13: *Mixtures, Solutions, Chemical and Phase Equilibria*, Vol. 1. X + 260 Seiten. Pergamon Press, Oxford/London 1969. Gebunden £ 6. – «A solid-liquid equilibrium is a heterogeneous equilibrium involving the coexistence of solid and liquid phases. The solids and liquids may be pure substances or mixtures.» So lauten die beiden ersten Sätze des zu besprechenden Buches. Sie kennzeichnen – exakt und prägnant – den zu behandelnden Gegenstand (die Worte «Exaktheit» und «Prägnanz» sind übrigens auch charakteristisch für den Gegenstand als solchen und für den Stil der Behandlung): Es handelt sich für einmal nicht um etwas «Heißes», sondern um etwas durchaus Klassisches (man hat Assoziationen wie «Staßfurter Salzlager» und «Van't Hoff»). Die verwendete Methode ist die der klassischen Thermodynamik, d.h. es geht um die phänomenologische Beschreibung von Gleichgewichtszuständen und innerhalb dieser – extrem klassisch – um räumlich homogene Phasen bei Abwesenheit äußerer Felder und unter Vernachlässigung von Oberflächeneffekten. Methode und Ergebnis sind beste Physik bzw. Physikalische Chemie: Aus der verwirrenden Vielfalt der Phänomene wird durch die Beschränkung und Idealisierung etwas Faßbares herausgeschält. Das Ergebnis ist – wohl gerade wegen seiner Faßbarkeit – schön und trotz der Idealität «bewältigte Wirklichkeit». – Ungeachtet aller Klassizität ist das zu besprechende Werk durchaus *à jour*: Auch Ergebnisse der letzten Jahre sind in die Darstellung integriert, und die Darstellung als solche ist durchaus modern. Das Werk ist willkommen, denn das Gebiet ist nach wie vor aktuell, insbesondere sind es die Anwendungen. Erwähnt sei z.B. aus der Technologie die Notwendigkeit der Kennzeichnung neuer Legierungen; weiter sind die Erdwissenschaften zu nennen, welche (auch abgesehen von den Staßfurter Salzlagern) oft die Phasenlehre brauchen. – Inhaltsübersicht: Im ersten Kapitel werden die thermodynamischen Grundlagen knapp und unter Verweis auf Ausführlicheres klar dargestellt. Im zweiten Kapitel werden die «Grenzgesetze» deduziert, und in den Kapiteln 3, 4 und 5 werden dann in systematischer Weise die 1-, 2- und 3-Komponenten-Systeme allgemein dargestellt und durch viele Beispiele illustriert. In Kapitel 6 folgen noch Angaben über die experimentelle Ermittlung von Phasendiagrammen. – Das Werk wird dem klassischen Charakter des Gebietes gerecht: klar im Aufbau, in der Formulierung, auch in der Schreibung der Formeln und im Druck – ein würdiges Glied der durch erfreuliche Werke gekennzeichneten Enzyklopädie. Das Buch ist bereit zum Gebrauch und zum Genuß; es kann aber auch als Provokation dienen, gerade diejenigen Gebiete zu bearbeiten und darzustellen, die hier ausgeschlossen sein müssen, z.B. die Kinetik der Phasenbildung, um nur eines dieser Gebiete zu nennen.

F. Grün

**Kunststoffe – kurz und bündig.** Von K. BIEDERBICK. 2., neubearbeitete und erweiterte Auflage. 228 Seiten. Verlag Vogel, Würzburg 1970. Kartiert DM 22,80. – Durch das vorliegende Buch, jetzt in seiner zweiten Auflage, will man jedermann die Möglichkeit bieten, sich schnell über alle wesentlichen Fragen auf dem Gebiet der Kunststoffe zu orientieren. – Nachdem die allgemeinen Grundlagen dieses Gebietes in Kürze besprochen worden sind, werden im Buch die Herstellungsmethode, die Verarbeitung, die wichtigsten Eigenschaften und der Verwendungsbereich der einzelnen Kunststofftypen systematisch angegeben. Es folgt eine kurze Behandlung des allgemeinen physikalischen und chemischen Verhaltens der Kunststoffe, wobei auch ein Einblick in die Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften geboten wird. – Eine Reihe von nützlichen Tabellen und Tafeln über die Kunststoffeigenschaften bzw. die Gewinnung der für die Synthese der Kunststoffe notwendigen Ausgangsstoffe und die Listen der Hersteller und der Handelsnamen der verschiedenen Kunststofftypen vervollständigen das Buch. – Das Niveau des Buches ist nicht überdurchschnittlich – und kann es nicht sein –, scheint aber sein Ziel erreicht zu haben. Das Buch kann den Wissenschaftler und Techniker, besonders aber den studentischen Nachwuchs mit allen wesentlichen Aspekten des Kunststoffgebietes vertraut machen.

G. P. Lorenzi

**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. KÜNE und H. BEN-DIX. 137 Seiten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1970. Broschiert MDN 9,50. – Mit dem vorliegenden Fortschrittsbericht wird beabsichtigt, die große Zahl von Einzelveröffentlichungen auf dem Gebiet der Destillation, Rektifikation, Adsorption, Gasabsorption und Extraktion über den Zeitraum von April 1967 bis September 1969 systematisiert, kritisch analysiert und komprimiert darzustellen. Das Büchlein soll sich nach Aussage der Autoren gegen-

über bereits bekannten Fortschrittsberichten, welche das Gesamtgebiet der Verfahrenstechnik behandeln, auf Spezialgebiete beschränken und «durch größere Breite, Tiefe und Aktualität auszeichnen». – In 6 Kapiteln auf 137 Seiten wurden insgesamt 737 Publikationen abstrahiert, von denen etwa 40% aus der Fachliteratur der Ostblockstaaten, vor allem aus der Sowjetunion, stammen. – Der Versuch ist sehr lobenswert, die Literatur in Form solcher konzentrierter Übersichtsarbeiten kurzfristig zu verarbeiten und etwas detaillierter als die abstrahierenden Zeitschriften darzustellen. Offen bleibt die Frage der Fortsetzung der Reihe sowie deren Vollständigkeit. Erschwert wird die Benutzung des Büchleins durch das Fehlen eines Sachverzeichnisses. Trotzdem scheint die Arbeit wertvoll zu sein und vielerlei Daten und Versuchsergebnisse besonders aus sonst schwer zugänglichen Literaturstellen zu enthalten.

S. Gál

**Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel**, Band 2. Herausgegeben von R. WEGLER. XXIX + 550 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Gebunden DM 148,-. – Der vorliegende 2. Band behandelt in vier Hauptabschnitten die Fungizide, Herbizide, natürlichen Pflanzenwachstums-Phytohormone sowie Rückstände von Pflanzenschutzmitteln in Nahrung und Umwelt und beschließt damit dieses ausgezeichnete Werk über chemische Schädlingsbekämpfung. – Die einzelnen, von verschiedenen Mitarbeitern der Farbenfabriken Bayer AG verfaßten Beiträge sind ebenso umfassend und kompetent geschrieben wie diejenigen im ersten Band (vgl. *Chimia* 24 [1970] 317). Das Kapitel über Herbizide (R. WEGLER und L. EUE) füllt knapp die Hälfte dieses Bandes und trägt diesem sich gegenwärtig am raschesten entwickelnden Zweig des Pflanzenschutzes voll Rechnung. Sehr zu begrüßen ist auch der letzte Abschnitt, der in objektiver Weise das sehr wichtige und kontroverse Rückstandsproblem in Lebensmitteln behandelt. – Mit diesem 2. Band liegt nun eine umfassende Darstellung aller chemischen Aspekte der Pflanzenschutzmittel vor, die zur Lektüre und als Nachschlagewerk bestens empfohlen werden kann.

H. Neukom

**Problems in Organic Reaction Mechanisms.** Von H. HÖVER. 468 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 180 s. – Reaktionsmechanismen sind ein wesentliches Hilfsmittel zur Ableitung möglicher Strukturformeln der Reaktionsprodukte. Sie erlauben es bereits dem Studenten, auf Grund einiger elementarer Kenntnisse unbekannte Reaktionen verstehen zu lernen, und ersetzen zumindest zum Teil das früher geläufige «Auswendiglernen» organischer Reaktionen. Wohl verfügen wir heute über eine Anzahl moderner organischer Lehrbücher, doch verzichten die Autoren meist auf eine eingehende Diskussion interessanter Übungsaufgaben und entziehen so dem Leser jede Kontrollmöglichkeit. Das vorliegende Buch soll diesen Mißstand beheben. – In einem ersten Teil (55 S.) werden die zu lösenden Probleme in übersichtlicher Form und zweckmäßiger Gliederung (vgl. unten) präsentiert. Der Leser hat die Aufgabe, aus den Edukten bekannter Struktur sowie einigen etwas knappen Angaben über die Reaktionsbedingungen vernünftige Strukturvorschläge der durch Summenformeln charakterisierten Reaktionsprodukte abzuleiten. In kritischen Fällen werden spektroskopische Teilbefunde (NMR, IR, UV) als Hilfsmittel zur Verfügung gestellt. Die meisten Probleme sind der Literatur der letzten zehn Jahre entnommen worden, der Schwierigkeitsgrad ist so gehalten, daß sich dem Studenten wie dem mechanistisch geschulten Chemiker interessante Knacknüsse bieten. Allerdings würde die praktische Arbeit durch die zusätzliche Angabe der Summenformel komplizierter Edukte sowie durch eine geringfügige Präzisierung der vorhandenen spektroskopischen Daten (NMR: Kopplungskonstanten, IR: Bandenintensität bzw. wichtige leere Bereiche) erheblich erleichtert. – Der zweite Teil (385 S.) enthält eine eingehende Diskussion der aufgeführten Additionen (70 S.), Cycloadditionen (60 S.), Valenzisomerisierungen (13 S.),  $\beta$ -Eliminierungen (21 S.), Fragmentierungen (13 S.), aliphatischen (135 S.) und aromatischen (17 S.) Substitutionen, Radikalreaktionen (17 S.), photochemischen (18 S.) und vermischten (21 S.) Reaktionen. Jedem Abschnitt ist eine prägnante Einleitung vorangestellt, die die Verbindung zum Lehrbuch herstellen soll. Bei der Beschreibung der einzelnen Beispiele beschränkt sich der Autor nicht auf die Angabe möglicher Mechanismen, sondern ist bemüht, den wahrscheinlichen Reaktionsweg durch Angabe von isolierten Zwischenprodukten, kinetischen Ergebnissen oder Markierungsversuchen zu stützen. Zahlreiche Literaturzitate verweisen auf entsprechende Originalarbeiten. – Gesamthaft betrachtet enthält das vorliegende Buch eine didaktisch geschickt präsentierte Sammlung moderner reaktionsmechanistischer Probleme. Es kann allen mechanistisch interessierten Chemikern, vor allem aber Studenten und Doktoranden der organischen Chemie bestens empfohlen werden.

M. Neuenschwander



**Laser Raman Spectroscopy.** Von T. R. GILSON und P. J. HENDRA. XIV + 266 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, London/New York 1970. Gebunden 90 s. – Die Raman-Spektroskopie, eine der ältesten spektroskopischen Methoden in der organischen Chemie, hat bis heute kaum Eingang in die strukturanalytische Praxis gefunden. Mit der Einführung von Lasern als Lichtquellen sind nun aber eine ganze Reihe von Limitierungen weggefallen, während sich andererseits ganz neue Aspekte für die Anwendung der Raman-Spektroskopie ergeben haben. Daher entspricht eine Monographie über die Laser-Raman-Spektroskopie gerade im gegenwärtigen Zeitpunkt einem echten Bedürfnis. Das vorliegende Buch behandelt dieses Thema, von jenen Grundlagen ausgehend, die dem in IR-Spektroskopie ausgebildeten Chemiker geläufig sein sollten. Theorie, Technik und Instrumentierung nehmen den weitaus größten Raum ein. Über Resultate und Anwendungen kann bei dieser doch recht neuen Technik noch nicht viel Endgültiges ausgesagt werden. Die Lektüre vermittelt einen ausgezeichneten Überblick über den heutigen Stand der Technik.

J. T. Clerc

**Atomic Absorption Spectroscopy.** Applications in Agriculture, Biology, and Medicine. Von G. D. CHRISTIAN und F. J. FELDMANN. XIX + 490 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 155 s. – Die Atomabsorptionsspektroskopie ist heute in vielen größeren analytischen Laboratorien zu einer Routine geworden und findet in zunehmendem Maße auch in kleineren Betrieben Eingang. Das dadurch entstehende Bedürfnis nach einem guten Lehrbuch, das gleichzeitig auch als handliches Nachschlagewerk dienen kann, wird vom vorliegenden Band in weitgehend idealer Weise erfüllt. – Im ersten Teil sind die theoretischen Grundlagen sowie die für die Praxis wichtigen Aspekte der Instrumentierung dargelegt. Die Erläuterungen sind recht detailliert, doch sehr kurz und konzentriert. Es werden dabei vom Leser nur solche Vorkenntnisse erwartet, über die auch in Spektroskopie nicht vorgebildete Chemiker oder Biochemiker verfügen. Der zweite Teil bringt in autoritativer Form alle für die Analyse biologischer Systeme relevanten Daten, geordnet nach dem periodischen System der Elemente. Dieses Buch sollte in keinem Laboratorium fehlen, in dem routinemäßig Proben biologischen Ursprungs mit Hilfe der Atomabsorptions-Spektroskopie analysiert werden. Ganz besonders nützlich wird es aber jenen Laboratorien sein, die die Routineanwendung der Atomabsorptionsspektroskopie planen.

J. T. Clerc

### Weitere eingegangene und angekündigte Bücher

Besprechung vorbehalten

**An Introduction to Modern Experimental Organic Chemistry.** Von R. M. ROBERTS, J. C. GILBERT, L. B. RODEWALD und A. S. WINGROVE. XII + 388 Seiten. Verlag Holt, Rinehart & Winston, London 1970. Gebunden 78 s.

**The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups, Part 2.** Herausgegeben von H. FEUER. The chemistry of functional groups, herausgegeben von S. PATAI. XIV + 447 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden 210 s.

**Transfer and Storage of Energy by Molecules, Vol. 3: Rotational Energy.** Herausgegeben von G. M. BURNETT und A. M. NORTH. XX + 307 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 120 s.

**Organic Reaction Mechanisms. 1969.** Herausgegeben von B. CAPON und C. W. REES. XII + 709 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 220 s.

**Membranes and Ion Transport, Vol. 2.** Herausgegeben von E. E. BITTER. XIV + 295 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 110 s.

**Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters.** Von W. STUMM und J. J. MORGAN. XVI + 583 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden 235 s.

**Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie.** Von H. AUTERHOFF, unter Mitarbeit von J. KNABE. 6., neubearbeitete und erweiterte Auflage. XII + 536 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1970. Gebunden DM 54,-.

**Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHMER), Vol. 21.** Herausgegeben von A. STANDEN. 2., verbesserte Auflage. XIV + 707 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden £ 23.50 (Subskriptionspreis £ 17.50).

**Electrochimie.** Von M. QUINTIN. 544 Seiten. Presses Universitaires de France, Paris 1970. Weich geheftet.

**Les Protéines.** Von E. RELYVELD und J.-C. CHERMANN. «Que sais-je?» Nr. 679. 124 Seiten. Presses Universitaires de France, Paris 1970. Broschiert.

**La Chimiothérapie.** Von M. P. DE GARILHE. «Que sais-je?» Nr. 1401. 125 Seiten. Presses Universitaires de France, Paris 1970. Broschiert.

**Biochimie de l'Hérédité.** Von F. CHAPEVILLE. «Que sais-je?» Nr. 1409. 126 Seiten. Presses Universitaires de France, Paris 1970. Broschiert.

**Perspectives in Structural Chemistry, Vol. III.** Herausgegeben von J. D. DUNITZ und J. A. IBERS. 259 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1970. Gebunden £ 7.00.

**Mathematics for Chemists.** Von C. L. PERRIN. XII + 453 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 115 s.

**Nucleoside Antibiotics.** Von R. J. SUHADOLNIK. X + 442 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden £ 10.75.

**Der Absatz in der Chemischen Industrie.** Von H. KÖLBEL und J. SCHULZE. XV + 732 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Gebunden DM 128,-.

**IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy.** Von N. L. ALPERT, W. E. KEISER und H. A. SZYMANSKI. 2. Auflage. XIV + 380 Seiten. Plenum Press, New York 1970. Gebunden DM 75,-.

**The Chemistry of the Cyano Group.** Herausgegeben von Z. RAPPOPORT. The Chemistry of Functional Groups, von S. PATAI. XV + 1044 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 320 s.

**An Introduction to Ultracentrifugation.** Von T. J. BOWEN, unter Mitarbeit von A. J. ROWE. XVIII + 171 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Broschiert 50 s.

**Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse.** Von H. LUX. 6., verbesserte Auflage. VII + 209 Seiten. Verlag Bergmann, München 1970. Geheftet DM 22,-.

**Catalysis of Gas Reactions by Metals.** Von A. J. B. ROBERTSON. XI + 182 Seiten. Logos Press, London 1970. Gebunden 70 s.

**Acidity Functions.** Von C. H. ROCHESTER. Organic Chemistry. Vol. 17. X + 300 Seiten. Academic Press, London/New York 1970. Gebunden 90 s.

**Das HMO-Modell und seine Anwendung, Band II: Übungsbeispiele mit Lösungen.** Von E. HEILBRONNER und H. BOCK. IX + 452 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1970. Broschiert DM 36,50.

**Das HMO-Modell und seine Anwendung, Band III: Tabellen berechneter und experimenteller Größen.** Von E. HEILBRONNER und H. BOCK. 270 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1970. Broschiert DM 32,50.

**Kompendium der Physik.** Von G. SCHMIDT. 332 Seiten. Verlag Gustav Fischer, Jena 1971. Gebunden MDN 23,-.

**Nonmetallic Crystals.** Herausgegeben von S. C. JAIN und L. T. CHADDERTON. XI + 335 Seiten. Verlag Gordon & Breach, London/New York/Paris 1970. Gebunden £ 11.

**Chemie der Metall-Olefin-Komplexe.** Von P. HEIMBACH und R. TRAUNMÜLLER, Chemische Taschenbücher, Band 10. Herausgegeben von W. FOERST und H. GRÜNEWALD. X + 180 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1971. Broschiert DM 20,-.

**Der Laborant.** Entstehung und Entwicklung eines Berufes in der Basler chemischen Industrie. Von W. MOHLER. Europäische Hochschulschriften. 115 Seiten. Verlag Herbert Lang, Bern 1970. Broschiert Fr. 20,-.

**Schweizerisches Lebensmittelbuch, Band 2, Teil 2, 5. Lieferung.** Bearbeitet von der Schweizerischen Lebensmittelbuchkommission und dem Eidgenössischen Gesundheitsamt. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1970. Ringblätter gelocht für Ordner.

**Determination of Organic Compounds: Methods and Procedures.** Von F. T. WEISS. Chemical Analysis, herausgegeben von P. J. ELVING und I. M. KOLTHOFF, Vol. 32. X + 475 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 8.25.

**Chemikon – Chemie in Übersichten.** Acht Einzelhefte im Umfang zwischen 40 bis 100 Seiten je Heft. Von R. REUBER, H. WELLENS und K. GRUSS. Umschau-Verlag, Frankfurt am Main 1971. Bereits erschienen sind Heft 3, 4, 7 und 8, die restlichen folgen im Mai. Je Heft zwischen DM 7,- und DM 12,80.

**Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques.** Par J. R. DYER. Traduit de l'américain par R. DAUDIN. VI + 154 pages. Collection «Fondements de la chimie moderne». Dunod, Paris 1970. Broché 31,90 FS.

**Chemical Reactivity and Biological Role of Functional Groups in Enzymes.** Biochemical Society Symposium No. 31, held in Oxford, January 1970. Organized by the Molecular Enzymology and Protein Groups of the Biochemical Society and the Chemical Society. Edited by R. M. S. SMELLIE. XII + 235 Seiten. Academic Press, London/New York 1970. Gebunden 85 s.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### SIR (Società Italiana Resine) – der jüngste italienische Chemie-gigant

Heute nimmt die SIR eine führende Stellung in der italienischen Industrie ein. Im italienisch-deutschen Warenaustausch chemischer Produkte ist die Rolle der SIR von Jahr zu Jahr bedeutender. In den letzten zwanzig Jahren unter Leitung des Ingenieurs ROVELLI hat dieses noch in den ersten Nachkriegsjahren bescheidene Unternehmen einen großen Aufschwung erfahren.

Die Produkte der Gruppe SIR umfassen heute: chemische Erzeugnisse, Erdölprodukte, Kunststoffe, Kunstharze und Kunststofffasern.

Die Belegschaft beträgt 7000 Personen, und SIR steht unter den chemischen Großunternehmen Italiens an dritter Stelle; damit gehört die Industrie zu den führenden Europas auf diesem Sektor.

Mit Fabriken nicht allein in der Lombardei, sondern auch in Kampanien, Kalabrien, Sizilien und Sardinien hat die Gesellschaft sich um die Industrialisierung des «Mezzogiorno» sehr verdient gemacht. Die Schaffung von neuen Arbeitsplätzen, die Errichtung neuer Werke und Betriebe im Süden Italiens tragen in beträchtlichem Ausmaße zur Lösung dieses jahrhundertalten Problems des Südens bei.

Der Sitz der SIR ist in Mailand, wo rastlos am Ausbau der Gruppe gearbeitet wird. Einige wenige Zahlen geben am besten Aufschluß über den zurückgelegten Weg. 1965 wies die Bilanz einen Umsatz von etwa 56 000 Millionen Lire aus; 1969 waren es 105 373 Millionen, und für 1970 ist die Ziffer voraussichtlich etwa 127 600 Millionen Lire. SIR ist sicherlich ein Schulbeispiel für die einschneidende Umwandlung Italiens zur europäischen Industrienation.

### Modular 1440 Gas Chromatograph Features Advanced Design, Solid State Electronics

Featuring advanced-design ionization detectors and all solid state electronics, the Model 1440 gas chromatograph now available from Varian Aerograph is ideal for applications where reliable, day in, day out performance is required.

Rugged, simple to operate, yet versatile enough to handle a wide variety of applications, the 1440 will provide the user with years of quality service, even under the heavy work loads imposed by routine or quality control applications.

The 1440 offers a choice of four rugged, but highly sensitive ionization detectors hydrogen flame ionization, alkali flame ionization,  $^3\text{H}$  electron capture, and  $^{63}\text{Ni}$  electron capture. A universal detector base allows any of the four detectors to be interchanged in about 5 minutes.

The 1440 also offers a choice of three electronic, solid state column oven temperature controllers—a manual controller, an isothermal proportional controller, or a linear programmer.

The all solid state electrometer features a JFET (Junction Field Effect Transistor) input, and provides for low noise, almost zero drift, rapid warm-up, and high reliability.

A large accessory panel on the side of the modularly constructed 1440 permits all accessories to be installed easily, and without modification to the instrument itself.

For further information, write: Varian Aerograph, 2700 Mitchell Drive, Walnut Creek (Calif.) 94598.

### Varian offers the MAT 311 Double Focusing Mass Spectrometer

The MAT 311 is a medium priced, compact, double focusing mass spectrometer ideally suited for structure studies, precise mass determination, qualitative and quantitative mixture analysis and GC/MS analysis.

At \$63,000 f.o.b. New York, the 311 offers unusual accuracy and sensitivity in a compact, simple to operate instrument.

Resolution is 20,000 (10% valley) and 50,000 (50% peak width), and sensitivity (for gases) is  $3 \cdot 10^{-5}$  Torr at a resolution of 1000. Precise mass accuracy is  $\pm 2$  ppm for a mass difference of up to 10%.

Mass range is 1 to 3600; 1 to 1800. Mass scan is variable between 1 sec/decade to 56,000 sec/decade in 25 steps.

The MAT 311 features continuously adjustable slits, operated electrically from the front panel, thus providing quick change from high resolution to low resolution (or vice versa).

Electron energy is variable between 5 and 10 eV or switching between 20 and 70 eV. A second ion source for total ion current measurement is standard accessory.

The MAT 311 is produced by Varian/MAT of Bremen (West Germany).

For information, write: Varian/MAT, 611 Hansen Way, Palo Alto (Calif.) 94303.

### Varian introduces the MAT 111 «Gnom» GC/MS System for GC-Identification and Organic Research Projects

The MAT 111 «Gnom» is an integrated mass spectrometer/gas chromatograph system offering high performance and ease of operation at low cost. Priced at \$16,800, the «Gnom» is unique in offering capabilities heretofore available only in higher cost systems.

Proven components include a Varian Aerograph 1400 series gas chromatograph and a magnetic sector mass spectrometer from Varian/MAT GmbH of Bremen (West Germany).

#### Separator System

The built-in gas chromatograph is interfaced by a new variable slit carrier gas separator of unique design to meet various GC flow conditions and MS vacuum requirements.

The slit separator is continuously adjustable for carrier gas flow rates from 1 ml/min to 100 ml/min. Temperature range is from ambient to 300°C. A membrane separator will soon be available as an option.

#### The Mass Spectrometer

The Varian/MAT mass spectrometer provides a mass range from 1 to 1000 with resolution of 600 (10% valley) standard, and 1000 (10% valley) with small slit width.

Scanning speeds provide linear mass scans of 10, 25, 50, 100 and 330 masses/sec. Mass scan is linear for recording and oscilloscopic display; exponential for automatic data acquisition.

#### Sensitivity

The MAT 111 offers sensitivity of less than  $10^{-9}$  g/s sample flow into ion source sufficient for MS identification at resolution 600, and at the fast scanning speed of one mass spectrum per second. The system's superior sensitivity is provided by the magnetic sector type MS which guarantees this performance constant over the entire mass range.

#### Options

- Oscilloscope for display of total spectrum or a peak group of five consecutive mass numbers.
- Direct inlet system provides temperature range from ambient to 400°C and stability of  $\pm 2^\circ\text{C}$ .
- Mass number display for digital display and mass marker up to mass 999.
- Recorder systems: Varian G-2010 potentiometer recorder for the GC, and galvanometer recorder for MS display.

#### Price

The Varian/MAT 111 «Gnom» is \$16,800 without the recorders. System price with both recorders is approximately \$19,000, f.o.b. Bremen.

For information, write: Varian/MAT, 611 Hansen Way, Palo Alto (Calif.) 94303.

## Erratum

Berichtigung zur Arbeit von W. VOELTER, O. OSTER, G. JUNG und E. BREITMAYER (Chimia 25 [1971] Heft 1, Seite 27):

Die Formelbilder für die Aglykone der Glykoside I, II und III sind zu korrigieren:

- I 3,5,7,4'-Tetrahydroxy-3'-methoxy-flavon
- II 5,7,4'-Trihydroxyflavon
- III 5,2'-Dihydroxy-7-methoxy-flavon

## Die Grundstruktur der Glykoproteine und ihr enzymatischer Abbau\*

Von ALFRED GOTTSCHALK

Max-Planck-Institut für Virusforschung, 74 Tübingen (BRD)

### Summary

Covalent carbohydrate-protein compounds are widely distributed in animals, both in vertebrates and invertebrates. Recently their occurrence in plants has been shown. The fundamental structure of all members of this group is the same. They have as a core a polypeptide chain or chains; to the functional groups of the side-chains of constituent amino acids are linked covalently carbohydrate chains. According to the composition and structure of the carbohydrate chain two classes of carbohydrate-protein compounds may be distinguished: Firstly, proteoglycans; their carbohydrate moiety consists of small repeating units, usually a disaccharide residue, arranged in a linear structure of mol. wt. about 20,000 to 35,000. Secondly, glycoproteins; their carbohydrate moiety contains in most cases an amino sugar (glucosamine and/or galactosamine) and one or more of the following monosaccharides: D-galactose, D-mannose, L-fucose, D-glucose, sialic acid. The carbohydrate chain is nearly always branched, of low mol. weight and so far the presence of a repeating unit has not been reported.

One of the simplest, and for this reason best understood, glycoproteins is ovine submaxillary mucoprotein (OSM). The chemistry and structure of its carbohydrate moiety, the type of linkage between carbohydrate and the polypeptide chain, its physico-chemical properties and the enzymes involved in its degradation are described.

Zucker-Eiweiß-Verbindungen sind in der Natur weit verbreitet. In tierischen Organismen, sowohl in den Vertebraten als auch in den Invertebraten, sind sie fast ausnahmslos vorhanden. In den letzten Jahren sind eindeutige Beweise erbracht worden, daß auch in den Pflanzen Glykoproteine gebildet werden. Es erscheint bedeutsam und interessant zugleich, daß in den pflanzlichen Glykoproteinen zum Teil die gleichen, zum Teil sehr ähnliche Zucker wie in den tierischen Organismen vorkommen<sup>1</sup>, und daß auch die Bindung zwischen Eiweiß und Zucker in Pflanzen und Tieren die gleiche ist<sup>2</sup>.

In tierischen Organismen sind sie als Grundsubstanz des Bindegewebes vorhanden; sie stellen die Mehrzahl der Plasmoproteine dar, und sie finden sich auch in anderen Körperflüssigkeiten. Sie sind die Hauptbestandteile der schleimigen Sekrete, denen sie eine ganz einzigartige Eigenschaft, die Zähflüssigkeit, verleihen. Sie bilden auch Bestandteile der Mosaikstruktur der Zellmembran der animalischen Zelle.

Die Zucker-Eiweiß-Verbindungen sind für die Erhaltung des Lebens unentbehrlich. In den Tieren kleiden sie die großen Höhlen aus, die mit der Außenwelt in Verbindung stehen, und versehen sie mit einem außerordentlich wirksamen Schutz. Unser Atmungssystem hat an den Zellen, die dem Lumen zugewandt sind, Cilien, d. h. kleine Flimmerhaare. Über diese bewegt sich von den kleinen Bronchien zum Rachen hin ein ununterbrochener Strom von Mucus, der in den Schleimzellen des Bronchialgewebes gebildet wird. In diesem Schleim verfangen sich Fremdkörper, Bakterien und die meisten Viren unentrinnbar, so daß für alle praktischen Zwecke die Alveolen, die das eigentliche Lungengewebe bilden, steril sind. Ein anderes Beispiel ist der kurze Schleimpfropf im collum uteri, der höchst wirkungsvoll den Uterus gegen die Flora der Scheide abschirmt. Die schleimigen Sekrete funktionieren auch als Schmiermittel für die Gelenke, sie sind Gleitmittel im Magen-Darm-Kanal, in der Vagina; sie wirken auch als Transporteure (Carriers genannt) für Vitamine, Hormone, Metalle und andere Substanzen. Sie regulieren den Wassergehalt der Gewebe und die Diffusion der Metaboliten im extrazellulären Raum. Auch spielen sie eine Rolle als Rezeptoren an Zelloberflächen, als zellspezifische Antigene, und sind wahrscheinlich für viele andere Funktionen verantwortlich, die wir zur Zeit noch nicht kennen.

Die Zucker-Eiweiß-Verbindungen sind, so weit wir wissen, alle nach einem Grundschema gebaut: Sie haben eine Polypeptidkette, und an die funktionellen Gruppen der Seitenketten von konstituierenden Aminosäuren sind Zuckergruppen hauptvalenzartig gebunden. Je nach der Zusammensetzung und Struktur dieser Zuckergruppen kann man die Zucker-Eiweiß-Verbindungen in zwei Hauptklassen einteilen<sup>3</sup>: Die eine Klasse, auch Proteoglykane genannt, ist charakterisiert durch eine kurze, sich wiederholende Zuckereinheit, vielfach ein Disaccharid. Diese Disaccharide bestehen meist aus Hexosamin und Hexuronsäure. Das Hexosamin ist entweder sulfatiertes N-Acetylglucosamin, wie in den Chondroitinsulfaten, oder N-Acetylglucosamin, wie in Hyaluronsäure. Die Uronsäure ist meistens D-Glukuronsäure, doch kommt auch L-Iduronsäure vor. Etwa 50 bis 80 solcher Disaccharide sind in einer linearen Struktur angeordnet (Mol.-Gew. 20000 bis 35000) und über ein

\* Vorgetragen am Symposium über Biopolymere, veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband, 26. bis 28. August 1970 in Bern.

<sup>1</sup> H. LIS, N. SHARON und E. KATCHALSKY, *J. Biol. Chem.* 241 (1966) 684.

<sup>2</sup> H. LIS, N. SHARON und E. KATCHALSKY, *Biochim. Biophys. Acta* 192 (1969) 364.

<sup>3</sup> A. GOTTSCHALK, in *Glycoproteins. Their Composition, Structure and Function* (Ed. A. GOTTSCHALK), Elsevier, Amsterdam 1966, S. 20.

Trisaccharid der Anordnung 3-O- $\beta$ -D-galaktopyranosyl-4-O- $\beta$ -D-galaktopyranosyl-O- $\beta$ -D-xylopyranosyl an Serin- und Threonin-Reste des Polypeptids gebunden. Viele solcher Heteropolysaccharide sind an der Polypeptidkette(n) angeheftet.

Die andere Klasse, die eigentlichen Glykoproteine, haben keine kurzen, serienmäßig angeordneten «repeating units», und das Molekulargewicht einer Kohlehydratgruppe dieser Klasse mag sich zwischen 180 und etwa 2500 bewegen. Fast alle Zucker-Eiweiß-Verbindungen dieser Klasse haben verzweigte Kohlenhydratgruppen. Die häufigsten Zuckerkomponenten der Glykoproteine sind D-Galaktose, D-Mannose, L-Fukose, N-Acetylglucosamin, N-Acetylgalaktosamin und Sialinsäure. D-Glucose findet sich selten in diesen Substanzen. Die Molekulargewichte der Glykoproteine schwanken innerhalb weiter Grenzen, von weniger als  $2 \times 10^4$  bis zu mehr als  $1 \times 10^6$ . Einige Glykoproteine haben nur eine Kohlenhydratgruppe, z. B. Ovalbumin, andere haben 800 oder mehr; einige haben Mono- oder Disaccharide als prosthetische Gruppen, wie z. B. Kollagen und Schaf-Submaxillaris-Glykoprotein, andere, wie z. B. die menschlichen Blutgruppensubstanzen, haben etwa 185 individuelle Kohlenhydratgruppen mit je 14 bis 16 Monosaccharidresten als Zuckerbestandteile<sup>3</sup>.

Eine große Schwierigkeit in der Strukturaufklärung der Kohlenhydratgruppen eines Glykoproteins ist darin gelegen, daß die chemische Zusammensetzung der Kohlenhydratgruppen innerhalb eines Moleküles und der Kohlenhydratgruppen verschiedener Moleküle einer Spezies nicht identisch sind. Diese Situation ist bei fast allen gründlich untersuchten Glykoproteinen festgestellt worden. Sie beruht, wie kürzlich eingehend besprochen worden ist<sup>4</sup>, auf der Tatsache, daß bei der Biosynthese der Kohlenhydratgruppen die Sequenz der Monosaccharidreste nicht durch einen Template-Mechanismus wie bei der Peptidsynthese sichergestellt ist, sondern durch Enzymspezifität geregelt wird, d. h. Spezifität der Transferasen, die den Zuckerrest von dem aktivierten Zuckernukleotid auf eine bestimmte Aminosäure des Polypeptids übertragen oder eine schon vorhandene Kohlenhydratkette verlängern oder verzweigen. Dieser Typ der Biosynthese verläuft nicht fehlerfrei. Auch finden sich oftmals, wie dies für das Kollagen und die spezifischen menschlichen Blutgruppensubstanzen erwiesen ist, unvollständig synthetisierte Kohlenhydratgruppen. Diese Heterogenität erschwert beträchtlich die Anwendung der klassischen Methoden der Strukturanalyse von Oligo- und Polysacchariden; denn die Fraktionierung durch Säulenchromatographie von kurzen Glykopeptiden, die durch proteolytische Verdauung des intakten Glykoproteins gewonnen werden, führt zu einer großen Anzahl von Gipfeln. Entsprechend dieser Vielzahl ist die Ausbeute an reiner Substanz innerhalb eines Gipfels sehr geringfügig.

<sup>4</sup> A. GOTTSCHALK, *Nature* 222 (1969) 452.

Mein Laboratorium hat sich während der letzten 12 Jahre mit einem Glykoprotein beschäftigt, das aus den submaxillaren Drüsen von Schafen gewonnen wird. Wir nennen es deshalb auch OSM, *ovine submaxillary mucin*. Es war kein Zufall, daß ich mich dem Studium dieses Mucins zuwandte. Sir MACFARLANE BURNET, Director of the Walter and Eliza Hall Institute of Medical Research, Melbourne, in dem ich 20 Jahre lang Mitarbeiter war, hatte in den vierziger Jahren zwei bedeutsame Entdeckungen gemacht. Es ist meine persönliche Meinung, daß diese beiden Entdeckungen viel dazu beigetragen haben, daß die molekulare Struktur der Glykoproteine, ein in der ersten Hälfte dieses Jahrhunderts sehr vernachlässigtes Gebiet, erneut von Biochemikern und Chemikern in systematischer Weise angegangen wurde (siehe GOTTSCHALK, 1966)<sup>5</sup>. BURNET beobachtete zunächst, daß viele schleimigen Sekrete, wie Speichel, Bronchialschleim, Ovariencyst-Mucin, Submaxillaris-Mucin von Schafen, Eierklar, die durch Influenza-Viren bewirkte Agglutination von roten Blutkörperchen hemmen. Dann zeigte er, daß die biologische Aktivität der Schleimstoffe ebenso wie die Virus-bedingte Hämagglutination durch vorherige Behandlung dieser Materialien mit lebenden Influenza-Viren oder mit einem in der Kulturflüssigkeit von *Vibrio cholerae* vorhandenem Enzym verlorengeht<sup>6</sup>. Die Hemmsubstanzen in den schleimigen Sekreten wurden bald als Glykoproteine<sup>7</sup> (anfangs Mucoproteine genannt) und das Enzym im Jahre 1957 als Neuraminidase<sup>8</sup> erkannt und seine Wirkungsweise definiert. An dieser Entwicklung waren vornehmlich die Laboratorien von GUNNAR BLIX in Uppsala, von ERNST KLENK in Köln und das BURNETSche Institut in Melbourne beteiligt. Einzelheiten dieser interessanten Entwicklung sind in meiner Monographie *The Chemistry and Biology of Sialic Acids and Related Substances*, Cambridge University Press, 1960, beschrieben.

Wie erwähnt, studierte mein Laboratorium hauptsächlich das in dem Sekrete der Schafs-Submaxillär-Drüsen enthaltene Glykoprotein OSM. Dieses Glykoprotein ist der wirkungsvollste Hemmer der Influenza-Virus-Hämagglutinine; noch in einer Verdünnung von  $1:10^6$  hemmt es die Hämagglutination<sup>9</sup>. Im Laufe der Jahre haben wir das Isolier- und Reinigungsverfahren mehr und mehr verbessert, und das von uns in den letzten Jahren benutzte Verfahren hat ein Präparat ergeben, das sich in der Ultrazentrifuge, der Zonen-Elektrophorese und der Immunogel-Diffusion wie eine einzige Verbindung verhält<sup>10</sup>. Trotzdem möchten wir nicht sagen, daß unser Präparat homogen ist, da eine Verunreinigung im Umfange von etwa 1% von keinem dieser be-

<sup>5</sup> A. GOTTSCHALK, in *Glycoproteins. Their Composition, Structure and Function* (Ed. A. GOTTSCHALK), Elsevier, Amsterdam 1966, S. 1.

<sup>6</sup> F. M. BURNET, *Physiol. Rev.* 31 (1951) 131.

<sup>7</sup> J. F. MCCREA, *Austral. J. Exp. Biol. Med. Sci.* 26 (1948) 355.

<sup>8</sup> A. GOTTSCHALK, *Biochim. Biophys. Acta* 23 (1957) 645.

<sup>9</sup> E. R. B. GRAHAM und A. GOTTSCHALK, *Biochim. Biophys. Acta* 38 (1960) 513.

<sup>10</sup> A. GOTTSCHALK, H. SCHAUER und G. UHLENBRUCK, *Z. Physiol. Chem.* 352 (1971) 117.

Tabelle 1. Wirkung von Alkali-Behandlung auf die Zusammensetzung von Glykopeptiden (aus oSM)

Die Versuchsergebnisse sind in Mikromol/g Glykopeptid ausgedrückt. Versuchsbedingungen: 0,5 N NaOH; 22°

| Zeit     | Freies<br>N-Acetyl-<br>galaktosamin | Ser    | Thr   | Gly  | Pro  | Ala  | Val | Leu  | Glu  | Asp  | Lys   | Arg   |
|----------|-------------------------------------|--------|-------|------|------|------|-----|------|------|------|-------|-------|
| 0        | 0                                   | 1241   | 1164  | 1323 | 754  | 749  | 400 | 179  | 236  | 92   | trace | trace |
| 48       | 1518                                | 562    | 316   | 1257 | 702  | 710  | 392 | 150  | 251  | 72   | —     | —     |
| Änderung | + 1518                              | — 679  | — 848 | — 66 | — 52 | — 39 | — 8 | — 29 | + 15 | — 20 | —     | —     |
|          |                                     | — 1527 |       |      |      |      |     |      |      |      |       |       |

nutzten Kriterien erfaßt werden muß. Das Verfahren besteht im wesentlichen aus der wässrigen Extraktion der frischen Drüsen, Ausfällung von Beimischungen bei pH 4,5 und die Präzipitation von oSM durch Methanol (Endkonzentration 64%, v/v) bei  $-10^{\circ}\text{C}$ . Das anfallende Produkt wurde weiter durch Anwendung von Hydroxylapatit (TETAMANTI und PIGMAN<sup>11</sup>) und von Sephadex-G-200 Säulen (BHARGAVA und GOTTSCHALK<sup>12</sup>) gereinigt.

Das Molekulargewicht von oSM ist etwa  $8 \times 10^5$ , die *intrinsic viscosity* (0,1 M Phosphatpuffer, pH 7,6) =  $3,4 \pm 0,1$  dl/g. In Lösung verhält sich oSM wie ein statistisches Knäuel (random coil), elongiert und mit etwas Steifheit; es schließt ein beträchtliches Volumen von Lösungsmittel in sich ein; das effektive hydrodynamische Volumen des äquivalenten Ellipsoids beträgt 30 ml/g. Bei neutralem pH und niedriger Ionenstärke ( $< 0,1$ ) bewirken die ionisierten Carboxylgruppen der Neuraminsäure ( $pK_a = 2,6$ ) durch gegenseitige Abstoßung eine Expansion und Rigidität des Moleküles. Bei niedrigem pH (etwa 1,7) nimmt die Viskosität infolge von Unterdrückung der Ionisation der Carboxylgruppen stark ab. Dieser Vorgang ist reversibel (GOTTSCHALK und THOMAS<sup>13</sup>; GOTTSCHALK und MCKENZIE<sup>14</sup>).

Chemisch besteht oSM aus etwa 50% Protein und 50% Kohlenhydrat. Das Kohlenhydrat ist aus fast äquimolaren Teilen von N-Acetylgalaktosamin und N-Acetylneuraminsäure zusammengesetzt. Diese beiden Bestandteile sind in Disacchariden der Zusammensetzung  $\alpha$ -N-Acetylneuraminosyl (2 $\rightarrow$ 6)-N-Acetylgalaktosamin angeordnet (siehe Abb. 1) und etwa 800 solcher Disaccharide sind an die Polypeptidkette(n) geheftet.

In meinem Laboratorium und unabhängig davon in dem Laboratorium von Dr. JOLLÈS, Paris, wurde gezeigt, daß N-Acetylgalaktosamin O-glykosidisch an die Hydroxylgruppen Serin und Threonin gebunden ist. Wir behandelten NANA-freie Glykopeptide vom Mol.-Gew. ungefähr 660, die wir durch Pronase-Abbau von oSM erhielten, mit 0,5 M NaOH bei  $0^{\circ}\text{C}$  und bei  $22^{\circ}\text{C}$  für

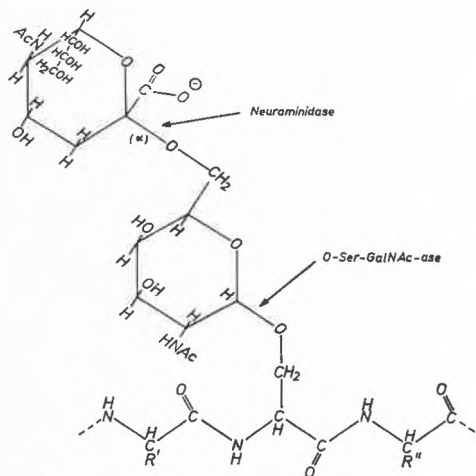


Abb. 1

verschieden lange Zeit<sup>15</sup>. Bei  $0^{\circ}\text{C}$  wurden 900 Mikromole N-Acetylgalaktosamin in 68 h in Freiheit gesetzt mit dem gleichzeitigen Verlust von 929 Mikromolen Serin und Threonin. Ein Versuch bei  $22^{\circ}\text{C}$  ist in Tabelle 1 gezeigt, die der Arbeit von CARUBELLI, BHAVANANDAN und GOTTSCHALK<sup>16</sup> entnommen ist. Wenn Serin-Peptide in ähnlicher Weise mit Alkali behandelt wurden, betrug der Verlust an Serin weniger als 10%. HARBON *et al.*<sup>17</sup> behandelten natives oSM bei pH 12,8 45 min bei  $70^{\circ}\text{C}$ . Unter diesen Bedingungen verminderte sich das gebundene Hexosamin um 83% und Serin und Threonin um 60 bzw. 78%. Für das Rinder-Submaxillaris-Drüsen-Glykoprotein erbrachte PIGMANS Laboratorium einen ähnlichen Beweis<sup>18</sup>.

Diese Befunde wurden als das Ergebnis von  $\beta$ -Elimination von an Peptid-gebundenes Serin (Threonin) N-Acetylgalaktosamin gedeutet. Die Bildung von  $\alpha$ -Aminoacrylsäure (von O-substituiertem Serin) wurde (1) durch ihre Reduktion mittels  $\text{NaBH}_4$  zu Alanin bewiesen<sup>18</sup>; (2) durch ihre Überführung in Cysteinsäure mittels  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ <sup>17</sup> und (3) spektroskopisch durch Absorption bei  $241 \text{ nm}$ <sup>16</sup>.

<sup>11</sup> G. TETAMANTI und W. PIGMAN, *Arch. Biochem. Biophys.* 124 (1968) 41.

<sup>12</sup> A. S. BHARGAVA und A. GOTTSCHALK, *Biochim. Biophys. Acta* 127 (1966) 223.

<sup>13</sup> A. GOTTSCHALK und M. A. W. THOMAS, *Biochim. Biophys. Acta* 46 (1961) 91.

<sup>14</sup> A. GOTTSCHALK und H. A. MCKENZIE, *Biochim. Biophys. Acta* 54 (1961) 226.

<sup>15</sup> V. P. BHAVANANDAN, E. BUDDECKE, R. CARUBELLI und A. GOTTSCHALK, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 16 (1964) 353.

<sup>16</sup> R. CARUBELLI, V. P. BHAVANANDAN und A. GOTTSCHALK, *Biochim. Biophys. Acta* 101 (1965) 67.

<sup>17</sup> S. HARBON, G. HERMAN, B. ROSSIGNOL, P. JOLLÈS und H. CLAUSER, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 17 (1964) 57.

<sup>18</sup> K. TANAKA, M. BERTOLINI und W. PIGMAN, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 16 (1964) 404.

Bei dieser Wellenlänge absorbiert  $\alpha$ -Aminoacrylsäure stark<sup>19</sup>. Die Produktion von  $\alpha$ -Aminocrotonsäure (aus O-substituiertem Threonin) wurde durch ihre Reduktion zu  $\alpha$ -Aminobuttersäure erwiesen<sup>20</sup>.

Der Abbau von OSM geht in den Körpergeweben allem Anschein nach in der Weise vor sich, daß gleichzeitig mit der proteolytischen Spaltung von Peptidbindungen des Eiweißes ein stufenweiser Abbau der Kohlenhydrate erfolgt. Die Neuraminidase<sup>8</sup> ist in fast allen Körpergeweben der höheren Tiere vorhanden<sup>21</sup> und spaltet nach unseren Versuchen *in vitro*<sup>10</sup> die endständige N-Acetylneuraminsäure von OSM praktisch vollkommen ab.

Vor einigen Jahren fanden wir in Zusammenarbeit mit dem Laboratorium von Prof. Dr. E. BUDDECKE, jetzt in Münster, daß ein rohes Enzym-Präparat, das aus dem Homogenate von Rindermilz durch Fraktionierung mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gewonnen worden war, die O-glykosidische Bindung zwischen N-Acetylgalaktosamin und Serin (Threonin) in NANA-freiem OSM und daraus hergestellten Glykopeptiden spaltete<sup>15</sup>. Wir nannten das für diese Spaltung verantwortliche Enzym O-Seryl-N-Acetylgalaktosaminid Glykosidase<sup>22</sup>. Dieses Enzym ist von der lange bekannten N-Acetyl- $\beta$ -D-Hexosaminidase (EC 3.2.1.30), die auch in dem Rohenzym enthalten ist, verschieden. Das letztere Enzym spaltet sowohl N-Acetyl- $\beta$ -D-Glucosaminid als auch Galaktosaminid.

Die O-Seryl-N-Acetylgalaktosaminidase ließ sich durch Säulenchromatographie an Sephadex G-200 unschwer von der N-Acetyl- $\beta$ -D-Hexosaminidase trennen<sup>22</sup>. Beide Enzyme sind in der Tierreihe sehr weit verbreitet. So fanden wir sie in Anthozoa, Plathelminthes, Bryozoa, Annelida, Arthropoda, Gastropoda, Tunicata und Vertebrata; von den letzteren wurden Fische, Amphibien, Vögel und Säugetiere untersucht<sup>23</sup>. Mein Laboratorium hat insbesondere die O-Seryl-N-Acetylgalaktosaminidase von *Lumbricus terrestris*<sup>24</sup> hochgradig gereinigt, so daß wir mit der sehr empfindlichen Ninhydrin-Reaktion in 24 Stunden bei 37°C und pH 4,8 keine Peptidspaltung nachweisen konnten. Kürzlich ist es uns<sup>25</sup> und unabhängig von uns WEISSMANN und HIN-

#### Enzymatic degradation of OSM

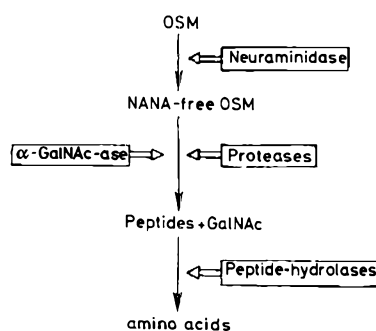


Abb. 2

RICHSSEN<sup>26</sup> gelungen, die O-Seryl-N-Acetylgalaktosaminidase eindeutig als N-Acetyl- $\alpha$ -D-Galaktosaminidase zu kennzeichnen. Das Enzym spaltet außer NANA-freiem OSM und davon hergeleiteten Glykopeptiden Phenyl- $\alpha$ -D-Galaktosaminid, aber nicht das  $\beta$ -Anomere und nicht Phenyl- $\alpha$ - oder  $\beta$ -Glucosaminid. Es spaltet nur endständiges, d.h. unsubstituiertes glykosidisch gebundenes N-Acetylgalaktosamin in  $\alpha$ -Konfiguration. Die Spezifität gegen das Aglykon ist gering. Mit Hilfe der Neuraminidase und der  $\alpha$ -N-Acetylgalaktosaminidase im Zusammenwirken mit den proteolytischen Enzymen kann OSM in seine Bausteine zerlegt werden (Abb. 2). Es ist von Interesse, daß ARONSON und DE DUVE<sup>27</sup> und MAHADEVAN und TAPPEL<sup>28</sup> den Nachweis erbracht haben, daß die am Abbau beteiligten Enzyme lysosomalen Ursprungs sind.

Wie aus dem Vorangegangenen erkennbar ist, ist OSM ein einfach gebautes, aber vollwertiges Glykoprotein. Dank seiner Einfachheit ist die molekulare Struktur von OSM, sein enzymatischer Abbau und auch seine Biosynthese weitgehend erforscht worden. Man könnte es als einen Prototyp der Glykoproteine ansehen. Ich möchte mit dem Hinweis schließen, daß wir in immunologischen Untersuchungen in den letzten zwei Jahren gefunden haben, daß sowohl die Protein- als auch die Kohlenhydratkomponente antigene Determinanten sind, und daß sich Anhaltspunkte dafür ergeben haben, daß die Aminosäure-Umgebung der an der Zuckerbindung beteiligten Serin- und Threonin-Reste ähnlich sein muß<sup>10</sup>.

<sup>19</sup> G. RILEY, J. H. TURNBALL und W. WILSON, *J. Chem. Soc.* 1957, 1373.

<sup>20</sup> K. TANAKA und W. PIGMAN, *J. Biol. Chem.* 240 (1965) 1487.

<sup>21</sup> A. GOTTSCHALK und A. S. BHARGAVA, in *The Enzymes* (Ed. P. D. BOYER), Vol. 5, 3rd edition, Academic Press, New York, in press.

<sup>22</sup> A. S. BHARGAVA, E. BUDDECKE, E. WERRIES und A. GOTTSCHALK, *Biochim. Biophys. Acta* 127 (1966) 457.

<sup>23</sup> H. SCHAUER und A. GOTTSCHALK, *Z. Naturforsch.* 22b (1967) 1030.

<sup>24</sup> H. SCHAUER und A. GOTTSCHALK, *Biochim. Biophys. Acta* 156 (1968) 304.

<sup>25</sup> E. BUDDECKE, H. SCHAUER, E. WERRIES und A. GOTTSCHALK, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 34 (1969) 517.

<sup>26</sup> B. WEISSMANN und D. F. HINRICHSSEN, *Biochemistry* 8 (1969) 2034.

<sup>27</sup> N. N. ARONSON und C. DE DUVE, *J. Biol. Chem.* 243 (1968) 4564.

<sup>28</sup> S. MAHADEVAN und A. L. TAPPEL, *Arch. Biochem. Biophys.* 128 (1968) 129.

# Chemie und Biochemie der Glykosphingolipoide\*

Von WILHELM GIELEN\*\*

Pharmakologisches Institut der Universität Köln

## Summary

Glycosphingolipids are naturally occurring substances containing a covalent bound carbohydrate and lipid moiety. In recent years the glycosphingolipid structure, metabolism and biosynthesis have been largely clarified. The biosynthesis has been reported to proceed by stepwise addition of monosaccharide units from sugar nucleotides to glycolipid acceptors with a remarkable specificity of the corresponding enzyme system. Many problems concerning the receptor function, the metabolic and regulatory activity are still to be clarified. There are probably quite different functions for the neutral glycolipids and the acidic, neuraminic acid containing glycolipids, the gangliosides. The latter were thought to be specific components of the brain where they are localized primarily in the neuronal membranes. They are present in normal brain as a mixture of various molecular types. In some lipidoses a ganglioside accumulation in brain is due to a deficiency of a specific catabolic enzyme.

It is now obvious that gangliosides also occur in low concentration in many extraneuronal animal tissues. In recent studies it could be demonstrated that there are qualitative and quantitative alterations in neutral glycolipid and in ganglioside composition of tumor cells and cells, which have been transformed by viruses. These cells show altered immunological and physical surface properties.

Glykosphingolipoide sind im Organismus weit verbreitet, sie sind auf Grund ihrer amphiphilen Struktur zur Membranbildung besonders befähigt, sie sind am Aufbau praktisch jeder biologischen Membran beteiligt. Daß einigen wichtigen Vertretern dieser großen Stoffklasse neben der Strukturbildung auch funktionelle Bedeutung zukommt, kann aus ihrer spezifischen Lokalisation hergeleitet werden. Die Gehirnganglioside sind charakteristische Bauelemente der neuronalen Membranen des Zentralnervensystems, sie sind an den Synapsen, den Orten der Erregungsfortleitung, bevorzugt angeordnet. Die genaue Funktion dieser Verbindungen an diesen wichtigen Schaltstellen des Zentralnervensystems ist allerdings bis heute nicht erkannt. Jedenfalls kann aus vielen experimentellen Befunden abgeleitet werden, daß diese Verbindungen an diesen Zentren der Erregungsübertragung beteiligt sind.

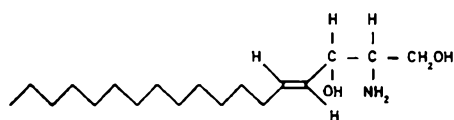


Abb. 1. Struktur des C<sub>18</sub>-Sphingosins

Die Glykosphingolipoide enthalten alle als charakteristischen Baustein den Aminoalkohol Sphingosin, hauptsächlich C<sub>18</sub>-Sphingosin, ein *trans*-D-erythro-1.3-dihydroxy-2-aminooctadecen (Abb. 1).

In den Glykolipiden wird das C<sub>18</sub>-Sphingosin häufig von C<sub>20</sub>-Sphingosin und von geringen Anteilen an C<sub>18</sub>-Dihydrosphingosin begleitet. Des weiteren existieren noch C<sub>18</sub>- und C<sub>20</sub>-Dihydrosphingosine, auch Phytosphingosine genannt, die mit einer weiteren OH-Gruppe am C-Atom 4 ausgestattet sind. Sie wurden zuerst aus pflanzlichen Glykolipiden<sup>1</sup>, später auch als Bestandteile von Cerebrosiden aus menschlichem Nierengewebe isoliert<sup>2</sup>. Sie sind in Tumorglykolipiden besonders reichlich vorhanden<sup>3</sup>.

Das C<sub>18</sub>-Sphingosin wird im Organismus aus Palmityl-CoA und der Aminosäure Serin aufgebaut<sup>4</sup>. Nach Reduktion des Palmityl-CoA zum Palmitylaldehyd mit NADPH als Wasserstoffdonator und nachfolgender Kondensation mit Serin bei Gegenwart von Pyridoxalphosphat und Mn<sup>2+</sup>-Ionen entsteht Dihydrosphingosin, das mittels FAD zum Sphingosin dehydriert wird.

In allen Glykosphingolipiden trägt die Aminogruppe am C-Atom 2 des Sphingosins in Säureamidbindung eine langkettige Fettsäure, die OH-Gruppe am C-Atom 1 ist bei den Cerebrosiden mit einem Molekül Hexose, bei den Ceramidpolyhexosiden mit mehreren Molekülen Hexosen und bei den Gangliosiden mit mehreren Molekülen Hexosen und zusätzlich mit ein oder mehreren Molekülen N-Acylneuraminsäure verknüpft. Die OH-Gruppe am C-Atom 3 des Sphingosins ist in allen diesen Verbindungen unsubstituiert.

Nach diesem Bauprinzip entstehen amphiphile, membranbildende Lipide mit zwei Alkylketten und einem mehr oder weniger ausgedehnten hydrophilen Anteil, der aus den Kohlenhydraten gebildet wird. Die Hydrophilie dieser Verbindungen nimmt mit wachsendem Kohlenhydratgehalt zu und erfährt eine ungewöhnliche Steigerung durch das Vorhandensein von N-Acylneuraminsäure im Molekül. Die Substanzen sind dann wasserlöslich; sie haben Säurecharakter.

Die Cerebroside des Gehirns enthalten C<sub>18</sub>-, C<sub>20</sub>- und Spuren an Dihydrosphingosin und Fettsäuren mit 20 bis 26 C-Atomen, bevorzugt aber C<sub>24</sub>-Fettsäuren, wie Lignocerinsäure,  $\alpha$ -Hydroxylignocerinsäure (Cerebron-

\* Vorgetragen am 29. August 1970 auf dem Symposium über Biopolymere in Bern, veranstaltet vom Schweizerischen Chemiker-Verband.

\*\* Anschrift des Verfassers: Doz. Dr. WILHELM GIELEN, Pharmakologisches Institut der Universität Köln, D-5 Köln 41, Gleuelerstraße 24.

<sup>1</sup> H. E. CARTER, W. D. CELMER, W. E. LANDS, K. L. MUELLER und H. H. TOMIZAWA, *J. Biol. Chem.* 206 (1954) 613.

<sup>2</sup> K. A. KARLSON, *Acta Chem. Scand.* 18 (1964) 2397.

<sup>3</sup> S. HAKOMORI, persönliche Mitteilung.

<sup>4</sup> R. O. BRADY und G. J. KOVAL, *J. Biol. Chem.* 233 (1958) 26; R. O. BRADY, J. V. FORMICA und G. V. KOVAL, *J. Biol. Chem.* 233 (1958) 1072.

|                      |                                                           |
|----------------------|-----------------------------------------------------------|
| Glucocerebrosid      | : ceramide - glucose (Gaucher's disease)                  |
| Galaktocerebrosid    | : ceramide - galactose                                    |
| Globosid             | : cer - glc - gal - gal - galNAc                          |
| Ceramidtrihexosid    | : cer - glc - gal - gal (Fabry's disease)                 |
| Hämatosid            | : cer - glc - gal - NeuNAc                                |
| Gangliosid           | : cer - glc - gal - galNAc - gal (General. gangliosidose) |
|                      | <br>NeuNAc                                                |
| Tay-Sachs-Gangliosid | : cer - glc - gal - galNAc                                |
|                      | <br>NeuNAc                                                |
| Sulfatid             | : cer - gal - 3-sulfat (Metachromat. leukodystrophy)      |

Abb. 2. Übersicht über einige Glykosphingolipoide. In Klammern sind die Lipidosen bei den charakteristischen Speichersubstanzen aufgeführt

säure), Nervonsäure und  $\alpha$ -Hydroxynervonsäure<sup>5</sup>. Mit zunehmendem Alter beobachtet man eine Verschiebung zu ungradzahligen Fettsäuren<sup>6</sup> und eine Bevorzugung längerkettiger Fettsäuren.

In den Gehirncerebrosiden ist als einziges Zuckermolekül eine D-Galaktose in  $\beta$ -glykosidischer Bindung an die primäre OH-Gruppe des Sphingosins angefügt (Abb. 3). Bei Organcerebrosiden aus Milz und Leber ist die Galaktose durch Glucose ersetzt. Ein Glucocerebrosid tritt als Speichersubstanz in verschiedenen Geweben bei der seltenen Erbkrankheit Morbus Gaucher auf. Die Krankheit wird hervorgerufen durch einen genetisch bedingten Mangel des abbauenden Enzyms, der spezifischen  $\beta$ -Glucosidase<sup>7</sup>. Bei normal funktionierendem Aufbau und gestörtem Abbau kommt es zur Anhäufung

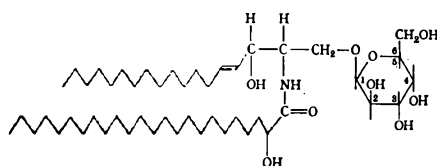


Abb. 3. Struktur des Galaktocerebroside

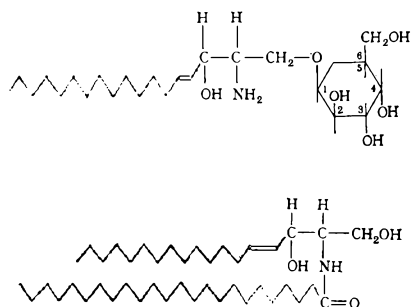


Abb. 4. Abbau- bzw. Synthesestufen des Cerebroside; oben: Psychosin; unten: Ceramid

<sup>5</sup> E. KLENK, *Z. physiol. Chem.* 153 (1926) 74.

<sup>6</sup> Y. KISHIMOTO und N. S. RADIN, *J. Lipid. Res.* 4 (1963) 437.

<sup>7</sup> R. O. BRADY, J. N. KANFER und D. SHAPIRO, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 18 (1965) 221.

dieses Glykolipoids. Erst sekundär und bei schweren Defekten kann eine allgemeine Entgleisung des gesamten Glykolipidstoffwechsels nachfolgen.

Cerebroside sind typische Bausteine des Myelins. Sie werden im Rattenhirn zur Zeit der Myelinisierung, etwa vom 8. bis zum 20. Tag nach der Geburt, biosynthetisiert<sup>8</sup>. Die an der Biosynthese beteiligten Enzyme zeigen in dieser Zeitspanne das Maximum ihrer Aktivität<sup>9</sup>.

Über den Syntheseweg herrscht noch einige Unklarheit, nach allen bisherigen Untersuchungen werden offenbar beide Wege beschritten:

- a) primäre Anlagerung der Hexose, dann die N-Acylierung<sup>10</sup>,
- b) zunächst die Anknüpfung der Fettsäure und dann die der Hexose an das Sphingosin<sup>11</sup>.

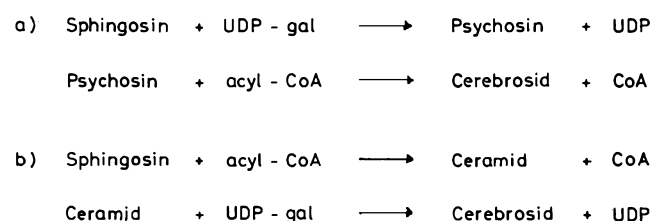


Abb. 5. Verlauf der Cerebrosidbiosynthese

Weitere Fragen stellen sich hier; Fragen, die die Differenzierung und Steuerung des Cerebrosid-, Gangliosid- und Sphingomyelinstoffwechsels betreffen. Auf dieser Stufe muß entschieden werden, ob das Syntheseprodukt in den Gangliosid- oder Sphingomyelinstoffwechsel einmündet, oder ob es unmittelbar als Cerebrosid deponiert wird.

Insgesamt weisen die Cerebroside des Myelins einen trägen Stoffwechsel auf. Er ist allerdings höher, als die Isotopenversuche anzeigen, da mit einer schnellen Wiederverwertung der Hydrolysenprodukte gerechnet werden muß<sup>12</sup>. Im Myelin liegt das Cerebrosid vergesellschaftet mit Sulfatid vor, das durch eine ebenso stationäre Stoffwechsellage gekennzeichnet ist. Cerebrosidase (Cerebrosid-Galaktosidase) und Cerebroside-sulfatase, beides lysosomale Enzyme, zeigen eine Aktivitätserhöhung mit zunehmendem Alter<sup>12</sup>. Das Sulfatid wird bei der Metachromatischen Leukodystrophie in großen Mengen im Zentralnervensystem und in der Niere deponiert; das abbauende Enzym, die spezifische Cerebroside-sulfatase, fehlt<sup>13</sup>.

<sup>8</sup> Y. KISHIMOTO, W. E. DAVIES und N. S. RADIN, *J. Lipid. Res.* 6 (1965) 532; M. A. WELLS und J. C. DITTMER, *Biochemistry* 6 (1967) 3169; G. HAUSER, *J. Neurochem.* 15 (1968) 1237.

<sup>9</sup> J. HILDEBRAND, P. STOFFYN und G. HAUSER, *J. Neurochem.* 17 (1970) 403.

<sup>10</sup> W. W. CLELAND und E. P. KENNEDY, *J. Biol. Chem.* 235 (1960) 45; R. O. BRADY, *J. Biol. Chem.* 237 (1962) 2416.

<sup>11</sup> M. SKRIBNEY, *Biochim. Biophys. Acta* 125 (1966) 542; P. MORELL und N. S. RADIN, *Biochemistry* 8 (1969) 506.

<sup>12</sup> D. M. BOWEN und N. S. RADIN, *J. Neurochem.* 16 (1969) 501.

<sup>13</sup> E. MEHL und H. JATZKEWITZ, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 19 (1965) 407.



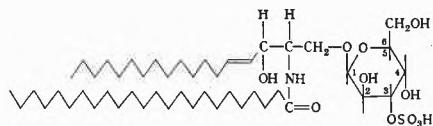


Abb. 6. Struktur eines Sulfatids

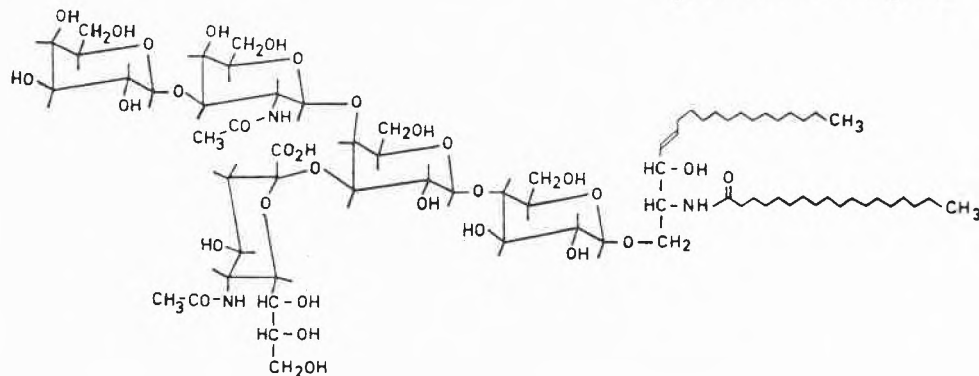


Abb. 7. Struktur eines Gehirngangliosids

Das nächsthöhere Glykosphingolipoid, das Ceramidlaktosid, wurde zuerst von KLENK<sup>14</sup> aus der Milz und später von RAPPORT<sup>15</sup> auch aus Erythrozyten isoliert. Das Ceramidlaktosid, von RAPPORT als Cytolipin H bezeichnet, beansprucht wegen seiner Hapteneigenschaften immunologisches Interesse. Der Haptencharakter ist aber letztlich allen diesen zuckerhaltigen Sphingolipoiden eigen, als einziges nicht zuckerhaltiges Lipoid ist nur noch das Cardiolipin mit diesen Eigenschaften ausgestattet. Die Verbindungen selbst sind nicht antigen, sie entfalten ihre antigene Wirksamkeit erst nach Kombination mit einem hochmolekularen Träger, der ein Protein oder eine Membran sein kann. Sie lagern sich auf Grund ihrer amphiphilen Struktur mit ihren Alkylketten auf Erythrozyten auf; ein Vorgang, den man als «coating» bezeichnet. Dann sind sie zur Induktion spezifischer Antikörper befähigt.

Den serologisch aktiven Glykoproteinen müssen die entsprechenden blutgruppenspezifischen Glykolipoide zugeordnet werden, die in minimalen Mengen aus der Erythrozytenmembran, aus dem Intestinaltrakt und aus dem Pankreas isoliert werden können. Die A- oder B-spezifischen Glykosphingolipoide enthalten oft nicht die komplette Kohlenhydratstruktur, wie sie in den A- oder B-spezifischen Glykoproteinen vorliegt. Für die serologische Spezifität ist allein eine identische, terminale Kohlenhydratanordnung entscheidend.

Bemerkenswert ist ferner die Akkumulation eines Trihexosids in den Nierenglomeruli bei der Fabryschen Erkrankung<sup>16</sup> (Abb. 2), bedingt durch die Abwesenheit der spezifischen  $\beta$ -Galaktosidase<sup>17</sup>, die normalerweise die Hydrolyse der terminalen Galaktose des Ceramidtrihexosids katalysiert.

Das Globosid von YAMAKAWA<sup>18</sup>, ein Erythrozytenglykolipoid, zeigt schon Ähnlichkeit mit der Tetrasaccharidstruktur in den hauptsächlichsten Gehirngangliosiden, in denen ebenfalls, allerdings in veränderter Sequenz, 1 Mol Glucose, 2 Mol Galaktose und 1 Mol N-Acetylgalaktosamin vorliegen (Abb. 2).

Alle bisher isolierten Ganglioside sind nur in bezug auf ihren Kohlenhydratanteil einheitlich, der allerdings sowohl die chemischen als auch die biochemischen Eigenschaften dieser Verbindungen weitgehend bestimmt. Die Lipidstruktur der bisher isolierten Ganglioside ist variabel, neben 90% C<sub>18</sub>-Fettsäure findet man in ihnen noch C<sub>16</sub>- und C<sub>20</sub>-Fettsäuren und neben C<sub>18</sub>-Sphingosin auch C<sub>20</sub>-Sphingosin.

Die Hauptvertreter der Gehirnganglioside weisen alle die gleiche Tetrasaccharidstruktur auf, sie unterscheiden sich lediglich im unterschiedlichen Gehalt an Neuraminsäure und in der unterschiedlichen Anordnung der angefügten Neuraminsäuremoleküle.

Die Oligosaccharidstruktur, die in den hauptsächlichsten Gehirngangliosiden mit vier Hexosemolekülen angetroffen wird, kann auf drei oder zwei Moleküle Hexosen limitiert sein. Alle diese Verbindungen werden dann als Ganglioside bezeichnet, wenn sie den für diese Verbindungsklasse charakteristischen Baustein, die N-Acylneuraminsäure, enthalten. Ganglioside sind keine hirnspezifischen Substanzen, sie sind von KLENK (1942) als Bauelemente der Ganglienzellen vermutet worden<sup>19</sup>.

In biologischen Substraten des Menschen ist die Neuraminsäure stets N-acetyliert, in Substraten anderer Spezies findet man auch N-Glykolyneuraminsäure in wechselnden Mengen. Bei der Anordnung der Neuraminsäure in den Gangliosiden müssen zwei Bindungstypen unterschieden werden:

- die  $\alpha$ -ketosidische Bindung an die Hydroxylgruppe des C-Atoms 3 der Galaktose,
- die  $\alpha$ -ketosidische Bindung an ein zweites Molekül Neuraminsäure in (2-8)-Verknüpfung.

Bei dem zuletzt genannten Bindungstyp ist eine innere Esterbindung leicht möglich<sup>20</sup>. Sie könnte physiologisch

<sup>14</sup> E. KLENK und F. RENNKAMP, *Z. physiol. Chem.* 273 (1942) 253.

<sup>15</sup> M. RAPPORT, H. SCHNEIDER und L. GRAF, *J. Biol. Chem.* 237 (1962) 1056.

<sup>16</sup> C. C. SWEELEY und B. KLIONSKY, *J. Biol. Chem.* 238 (1963) 3148.

<sup>17</sup> R. O. BRADY, A. E. GAL, R. M. BRADLEY, E. MARTENSSON, A. L. WARSHAW und L. LASTER, *New. Engl. J. Med.* 276 (1967) 1163.

<sup>18</sup> T. YAMAKAWA, S. YOKOYAMA und N. HANDA, *Biochem. J. (Tokyo)* 53 (1963) 28.

<sup>19</sup> E. KLENK, *Z. physiol. Chem.* 273 (1942) 76.

<sup>20</sup> H. WIEGANDT, *Ergebn. Physiol.* 57 (1966) 190.

von Bedeutung sein, denn in dieser Weise könnten im biologischen System Ladungsänderungen schnell und reversibel herbeigeführt werden. Die ketosidischen Bindungen der Neuraminsäure in allen Gangliosiden werden durch Neuraminidase, einer  $\alpha$ -Ketosidase, gelöst. Die Hydrolyse der an der mittelständigen Galaktose haftenden Neuraminsäure gelingt erst nach Abspaltung der terminalen Hexosen, die offenbar durch sterische Hinderung den Zugang des Enzyms zur Bindungsstelle der Neuraminsäure blockieren.

Die Strukturaufklärung der Ganglioside wurde in den frühen sechziger Jahren in den Laboratorien von R. KUHN in Heidelberg und von E. KLENK in Köln in Angriff genommen. Ein wichtiger Befund aus unserem Arbeitskreis ließ auf eine erfolgreiche Strukturanalyse hoffen: Ganglioside bilden in wäßriger Lösung Micellen vom Teilchengewicht 200 000 bis 250 000, sie sind aber in organischen Lösungsmitteln, in Dimethylformamid und Tetrahydrofuran, mit Molekulargewichten von etwa 2000 monomolekular gelöst<sup>21</sup>. Es sollte auch nicht vergessen werden, daß ohne die Entwicklung der Säulen- und Dünnschichtchromatographie in jenen Jahren die Auftrennung des komplexen Gangliosidgemisches in die Einzelkomponenten nicht möglich gewesen wäre. So gelang es innerhalb von wenigen Jahren, im wesentlichen mit den Methoden der klassischen Kohlenhydratanalytik, durch kombinatorische Anwendung der Permethylierung, der Perjodatoxydation und der partiellen Hydrolyse, die Strukturen dieser Verbindungen aufzuklären.

Tabelle 1. Permethylierungsprodukte eines Dineuraminsylgangliosids (I), des entsprechenden Mononeuraminsylgangliosids (II) und des entsprechenden neuraminsäurefreien Glykolipids (III)

| I                        | II                           | III                          |
|--------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 2.3.6-Trimethylglucose   | 2.3.6-Trimethylglucose       | 2.3.6-Trimethylglucose       |
| 2.6-Dimethylgalaktose    | 2.6-Dimethylgalaktose        | 2.3.6-Trimethylgalaktose     |
| 4.6-Dimethylgalaktosamin | 4.6-Dimethylgalaktosamin     | 4.6-Dimethylgalaktosamin     |
| 2.4.6-Trimethylgalaktose | 2.3.4.6-Tetramethylgalaktose | 2.3.4.6-Tetramethylgalaktose |

Im Zentralnervensystem findet man vorwiegend Tetraoseganglioside, sie alle haben die in der Tabelle 2 angegebene Ganglio-N-tetraose-Struktur. Sie sind in der grauen Hirnsubstanz mit etwa 1,5%, in der weißen Hirnsubstanz mit weniger als 0,5% des Trockengewichtes vertreten. Die einzelnen Hirnregionen zeigen qualitativ das gleiche Gangliosidmuster, aber erhebliche Unterschiede in der quantitativen Anlage der Einzelganglioside<sup>22</sup>.

<sup>21</sup> E. KLENK und W. GIELEN, *Z. physiol. Chem.* 319 (1960) 283.

<sup>22</sup> E. DOMINICK und W. GIELEN, *Z. physiol. Chem.* 349 (1968) 731.

Tabelle 2. Struktur der Oligosaccharide nach partieller Hydrolyse

|                       |                                                                                                                              |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ganglio-N-tetraose :  | Gal <sup><math>\beta</math></sup> (1-3)GalNAc <sup><math>\beta</math></sup> (1-4)Gal <sup><math>\beta</math></sup> (1-4)Gluc |
| Ganglio-N-triose I :  | Gal <sup><math>\beta</math></sup> (1-3)GalNAc <sup><math>\beta</math></sup> (1-4)Gal                                         |
| Ganglio-N-triose II : | GalNAc <sup><math>\beta</math></sup> (1-4)Gal <sup><math>\beta</math></sup> (1-4)Gluc                                        |
| Ganglio-N-biose I :   | Gal <sup><math>\beta</math></sup> (1-3)GalNAc                                                                                |
| Ganglio-N-biose II :  | GalNAc <sup><math>\beta</math></sup> (1-4)Gal                                                                                |
| Laktose :             | Gal <sup><math>\beta</math></sup> (1-4)Gluc                                                                                  |

Außerhalb des Zentralnervensystems konnten Ganglioside in Erythrozyten, im Serum, in der Niere, in der Lunge und in der Placenta nachgewiesen werden. Dort findet man allerdings vorwiegend das Mononeuraminsyl-laktose-gangliosid ( $G_{Lakt}$ , Hämatosid), das Dineuraminsyl-laktose-gangliosid ( $G_{Lakt'}$ ) und ein Gangliosid mit Tetraose-Struktur, das anstelle von N-Acetylgalaktosamin N-Acetylglucosamin enthält<sup>23</sup>. Das Mononeuraminsyl-laktose-gangliosid ( $G_{Lakt}$ , Hämatosid) scheint sehr weit verbreitet zu sein, es ist praktisch Bestandteil jeder biologischen Membran.

Bei einer sorgfältigen Fraktionierung von Hirngewebe und besonders schonender Aufarbeitung läßt sich eine Fraktion mit Nervenendigungen, den sogenannten Synaptosomen, gewinnen, die einen hohen Gangliosidgehalt haben<sup>24</sup>. Elektronenoptisch erkennt man die von den Nerven abgetrennten Endstrukturen der Synapsen und die synaptischen Bläschen, die die neuro-chemischen Transmittersubstanzen (Acetylcholin, Dopamin, Noradrenalin, Histamin, Serotonin,  $\gamma$ -Aminobuttersäure) enthalten, welche die Erregungsfortleitung aktiv bewirken. Diese synaptischen Bläschen selbst sind gangliosidfrei<sup>25</sup>. Nach allen bisherigen Befunden sind die Ganglioside an den äußeren Membranen der Nervenendigungen unmittelbar am synaptischen Spalt lokalisiert. Nach Behandlung derartiger Synaptosomenfraktionen mit Ultraschall ließ sich ein Gangliosid-Protein-Komplex isolieren, der Acetylcholinesterase-Aktivität und ATP-ase-Aktivität zeigte<sup>26</sup>. Darüber hinaus beobachtet man auch an diesen Membranen eine weitere, von uns oft beobachtete Parallelität in der Anordnung von Enzym und seinem Substrat, denn auch eine Neuraminidase-Aktivität konnte an diesen synaptischen Membranen nachgewiesen werden<sup>27</sup>.

<sup>23</sup> R. KUHN und H. WIEGANDT, *Z. Naturforsch.* 19b (1964) 80.

<sup>24</sup> L. M. SEMINARIO, N. HREN und C. J. GOMEZ, *J. Neurochem.* 11 (1964) 197; J. EICHBERG, V. P. WHITTAKER und R. M. C. DAWSON, *Biochem. J.* 92 (1964) 91.

<sup>25</sup> H. WIEGANDT, *J. Neurochem.* 14 (1967) 671.

<sup>26</sup> R. TANAKA und K. P. STRICKLAND, *Arch. Biochem. Biophys.* 111 (1965) 583; E. G. LAPETINA, E. F. SOTO und E. DEROBERTIS, *Biochim. Biophys. Acta* 135 (1967) 33.

<sup>27</sup> G. TETTAMANTI, S. DI DONATO, A. PRETI und V. ZAMBOTTI, *Abstr. FEBS Meeting, Prag*, S. 165 (1968).

Ladungsveränderungen an diesen Schaltstellen von Nerv zu Nerv können also einerseits reversibel durch intramolekulare Veresterung der in (2-8)-Stellung aneinandergelagerten Neuraminsäuremoleküle, andererseits irreversibel durch Einwirken der Neuraminidase auf die terminalen Neuraminsäuremoleküle der Membran erfolgen. Nach den Berechnungen von WOLFE<sup>28</sup> enthält ein Neuron des menschlichen Gehirns  $5 \times 10^{10}$  Gangliosidmoleküle. Bei durchschnittlich zwei Molekülen N-Acetylneuraminsäure pro Gangliosidmolekül beträgt die Zahl der Neuraminsäuremoleküle  $10^{11}$  pro Neuron. Da an den  $10^{10}$  Neuronen des menschlichen Gehirns jeweils etwa 1000 synaptische Endknöpfe haften, ergibt sich eine Zahl von  $10^{13}$  Kontaktstellen im menschlichen Gehirn, an denen Ganglioside beteiligt sein könnten.

Die Bindung und Inaktivierung von Tetanustoxin durch Hirnhomogenat ist schon seit den Untersuchungen von WASSERMANN (1898) bekannt<sup>29</sup>; das Toxin wird an Ganglioside fixiert<sup>30</sup>. Je höher der Neuraminsäuregehalt der Ganglioside, um so größer ist die Bindungskapazität<sup>31</sup>. Eine weitere funktionelle Bedeutung der Ganglioside lassen die Untersuchungen von McILWAIN erkennen<sup>32</sup>. Basische Proteine, Histone, reagieren mit den Neuraminsäuremolekülen an der Zellmembran und blockieren die funktionellen Zentren, die Zellen zeigen bei elektrischer Stimulation keine zusätzliche Sauerstoffaufnahme. Durch Zusatz von Gangliosiden können die Zentren wieder freigelegt werden, die Zellen zeigen dann bei elektrischer Reizung wieder nahezu normales Verhalten.

Nach den grundlegenden Untersuchungen von WOOLLEY und GOMMI<sup>33</sup> gelten Ganglioside als spezifische Rezeptoren für Serotonin. Von allen zugänglichen reinen Gangliosiden zeigte das Dineuraminsyl-laktose-gangliosid ( $G_{Lact}$ ) bei *in-vitro*-Versuchen die höchste Bindungskapazität. Man findet dieses Gangliosid tatsächlich überall dort, wo Serotonin eine physiologische Funktion ausübt<sup>34</sup> (Abb. 8).

Bemerkenswert ist die reversible Blockierung des Rezeptors durch  $Ca^{2+}$ -Ionen und die Verdrängung des Serotonins vom Rezeptor sowie die totale Inhibierung des Rezeptors durch das Psychopharmaka Reserpin.

Die Korrelation von Gangliosidgehalt im extraneuronalen Gewebe und  $Na^+K^+$ -abhängiger ATP-ase schließlich hat zu der Annahme geführt, daß die neuraminsäurehaltigen Glykolipoide am aktiven Ionentransport beteiligt sein könnten<sup>35</sup>.

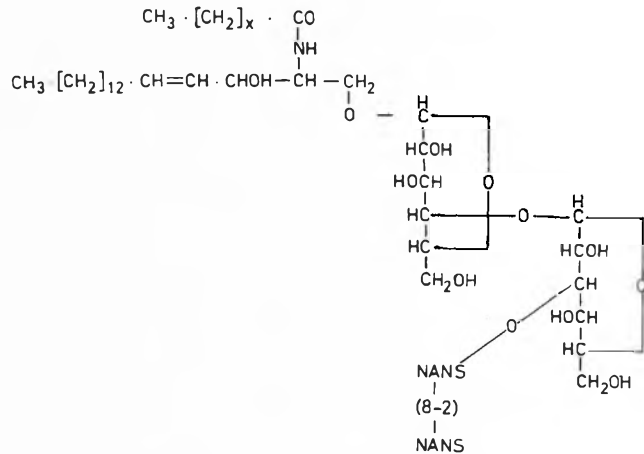


Abb. 8. Struktur des Rezeptorgangliosids für Serotonin

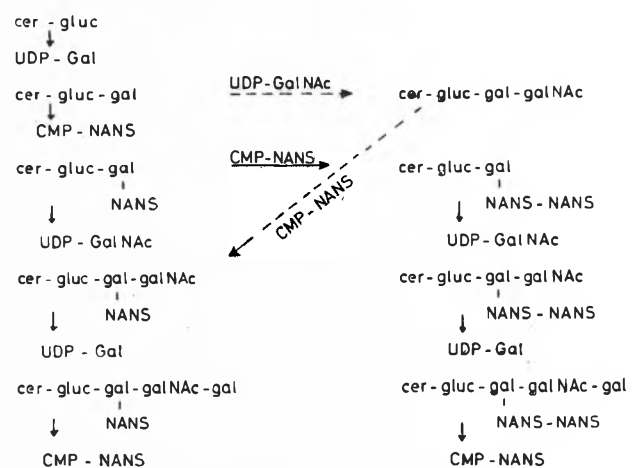


Abb. 9. Schema der Biosynthese der Gehirnganglioside

Die Biosynthese der Glykolipoide erfolgt durch sukzessives Anfügen von Monosacchariden an das Ceramid. Jeder Syntheseschritt erfordert eine spezifische Glykosyltransferase, ein spezifisches Monosaccharidnukleotid als Hexosedonator und eine spezifische Lipidstruktur als Akzeptor<sup>36</sup> (Abb. 9).

Die transferierenden Enzyme sind membrangebunden und in den Mikrosomen, Mitochondrien und in den Synaptosomen lokalisiert, die letztgenannten Strukturen zeigen die höchste spezifische Aktivität<sup>9</sup>. Die Cytidinmonophosphat-N-Acetylneuraminat-Synthetase (CMP-NANS), das Enzym, welches der CMP-NANS-Transferase die aktivierte Neuraminsäure zur Verfügung stellt, ist im Zellkern angeordnet<sup>37</sup>. Die räumliche Trennung von Synthetase und Transferase könnte für die Regulation bedeutsam sein.

Bei der Geburt liegt ein Teil der Ganglioside des Gehirns bereits vor. Im Rattengehirn beobachtet man eine hohe Enzymaktivität der synthetisierenden Enzyme in

<sup>28</sup> L. S. WOLFE, *Can. J. Biochem.* 42 (1964) 971.

<sup>29</sup> A. WASSERMANN und T. TAKAKI, *Berlin. klin. Wschr.* 35 (1898) 5.

<sup>30</sup> R. KUHN und Mitarbeiter, *Angew. Chem.* 72 (1960) 805.

<sup>31</sup> W. E. VAN HEYNINGEN und J. MELLANBY, *J. Gen. Microbiol.* 52 (1968) 447.

<sup>32</sup> H. McILWAIN, *The Chemical Exploration of the Brain*, Elsevier, Amsterdam 1963.

<sup>33</sup> D. W. WOOLLEY und B. W. GOMMI, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 53 (1965) 959.

<sup>34</sup> W. GIELEN, *Z. Naturforsch.* 23b (1968) 117.

<sup>35</sup> K. PURO, P. MAURY und J. K. HUTTUNEN, *Biochim. Biophys. Acta* 187 (1969) 230.

<sup>36</sup> A. ARCE, H. F. MACCIONI und R. CAPUTTO, *Arch. Biochem. Biophys.* 116 (1966) 52; B. KAUFMAN, S. BASU und S. ROSEMAN, *J. Biol. Chem.* 243 (1968) 5804.

<sup>37</sup> E. L. KEAN, *Exp. Eye Res.* 8 (1969) 44; W. GIELEN und H. PINK, unveröffentlicht.

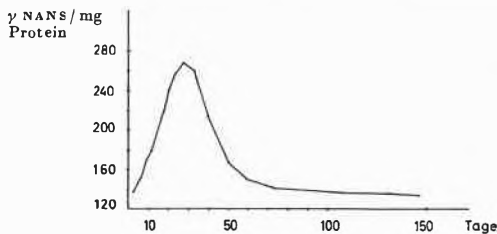


Abb. 10. Aktivität der CMP-NANS-Synthetase im jungen Rattengehirn

der Zeit vom 5. Tage vor der Geburt bis zum 5. Tage *post partum* und einen weiteren Anstieg der Syntheseleistung bis zum 30. Tage nach der Geburt. Im erwachsenen Gehirn findet nur noch ein träger Stoffwechsel statt, allerdings mit höherer «turnover rate» als bei den Cerebrosiden.

Die Aktivität der CMP-NANS-Synthetase nimmt nach der Geburt zu, sie erreicht ihre maximale Wirksamkeit erst nach der aktiven Myelinisierung, sinkt dann deutlich ab und zeigt schließlich einen konstanten Level (Abb. 10).

Wie bei vielen anderen Glykolipoiden, so sind auch Speicherkrankheiten bekanntgeworden, bei denen Ganglioside akkumulieren. Die seltene Geisteskrankheit, die im autosomal rezessiven Erbgang auftretende Tay-Sachssche Erkrankung, ist gekennzeichnet durch eine enorme Vermehrung eines Mononeuraminosyl-triose-gangliosids, das im gesunden Gehirn mit nur 3% am Gesamtgangliosidgemisch beteiligt ist (Abb. 11).

Eine spezifische Hexosaminidase, die den weiteren Abbau des Moleküls einleiten muß, fehlt<sup>38</sup>. Normalerweise existieren im gesunden Organismus zwei Formen des Enzyms (Isoenzyme), ein lysosomales Enzym und ein Enzym mit niedrigerem isoelektrischem Punkt im Serum. Das Serumenzym ist bei der Tay-Sachsschen Erkrankung nicht nachweisbar. Bei schweren Fällen Tay-Sachsscher Krankheit kann sich eine weitgehende Dekompensierung des Glykolipoidstoffwechsels ergeben, bei der auch neuraminsäurefreie Ceramid-Oligosaccharide deponiert werden.

Eine zweite Lipidose, die den Gangliosidstoffwechsel betrifft, wird als generalisierte Gangliosidose bezeichnet; sie ist charakterisiert durch das Fehlen einer  $\beta$ -Galaktosidase und durch Akkumulation des Mononeuraminosyl-tetraose-Gangliosids. Bereits die endständige Galaktose der Kohlenhydratkette kann nicht abgespalten werden<sup>39</sup>.

Eine Speicherkrankheit als Folge eines Neuraminidase-mangels ist nicht bekannt, sie dürfte wegen der universellen Verbreitung der Neuraminsäure und ihrer funktionellen Bedeutung für den Organismus letal sein.

An der Zellmembran des Hirntumors vollzieht sich eine topochemische Neuorientierung von Glykolipoiden und Gangliosiden. Als hirntumorcharakteristische Ganglioside konnten Mono- und Dineuraminosyl-laktosegangliosid vermehrt isoliert werden. Offenbar sind die Gene,

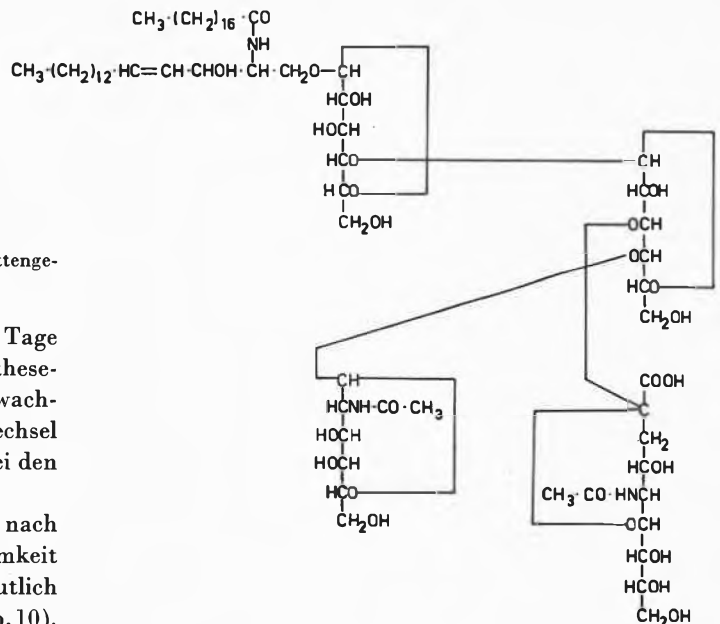


Abb. 11. Struktur des Tay-Sachs-Gangliosids

die normalerweise den Gangliosidaufbau determinieren, in ihrer Expression so gehemmt, daß die vollständige Kohlenhydratkette nicht mehr aufgebaut werden kann, und daß auf der Stufe des Ceramidlaktosids die Gangliosidbiosynthese durch Anfügen von einem oder zwei Molekülen N-Acetylneuraminsäure vorzeitig beendet wird<sup>40</sup>. Dies steht in Übereinstimmung mit dem «incompletion model» bei der Virustransformation und der Glykolipoidsynthese bei anderen Tumoren<sup>41</sup>.

Das «incompletion model» ist durch mehrere Besonderheiten gekennzeichnet. Man beobachtet:

- a) ein Anfügen terminierender Bausteine (Fucose oder N-Acetylneuraminsäure) an Vorstufensubstanzen,
- b) die Deponierung von Vorstufensubstanzen,
- c) eine insgesamt erhöhte Glykolipoidsynthese.

In Hirntumoren werden ursprünglich antigene Strukturen der Zellmembran durch die Neuraminsäure maskiert, so daß ein Verlust an Antigenität resultiert. Durch eine derartige Maskierung und den damit verbundenen Antigenitätsverlust sowie durch die Unfähigkeit des immunologischen Systems das Mehr an Neuraminsäure an der Zelloberfläche des Tumors als fremd zu erkennen, ist die Tumorzelle immunologisch nur sehr schwer angreifbar.

Es wird weiterer Forschung bedürfen, vor allem den Zusammenhang zwischen Struktur und Funktion der Glykosphingolipoide zu klären.

Die hier zitierten eigenen, neueren Untersuchungen wurden vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen dankenswerterweise finanziell unterstützt.

<sup>40</sup> G. UHLENBRUCK und W. GIELEN, *Fortschr. Neurol. Psych.* 38 (1970) 202.

<sup>41</sup> S. HAKOMORI und W. T. MURAKAMI, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 59 (1968) 254.

<sup>38</sup> S. OKADA und J. S. O'BRIEN, *Science* 165 (1969) 698.

<sup>39</sup> S. OKADA und J. S. O'BRIEN, *Science* 160 (1968) 1002.

# Vinyl-Kationen\*

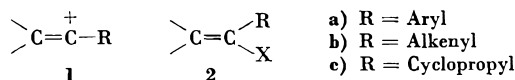
Von C. A. GROB

Institut für Organische Chemie der Universität Basel

## Summary

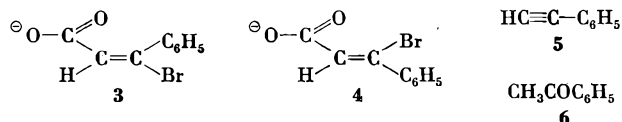
The generation of vinyl cations in the solvolysis of activated vinyl bromides was first demonstrated in 1964. Since then considerable evidence has accumulated showing that they are true intermediates in nucleophilic substitution and elimination reactions ( $S_N1-E1$ ) at olefinic carbon. The evidence includes rate and product studies, ion pair recombination, substituent and stereochemical effects.

Kaum eine Klasse von reaktiven organischen Zwischenstufen ist so unvermittelt ins Rampenlicht gerückt worden wie jene der Vinyl-Kationen. Vor wenigen Jahren noch unbeachtet oder abgelehnt, sind sie jetzt Gegenstand einer wachsenden Zahl von Untersuchungen geworden. Wegen der gebotenen Kürze können hier nur Arbeiten aus unserem Laboratorium berücksichtigt werden. Doch sei auf kürzlich erschienene Übersichtsreferate hingewiesen<sup>1</sup>.



In den Vinyl-Kationen (1) befindet sich die positive Ladung formal am Kohlenstoffatom einer olefinischen Doppelbindung. Mit nur zwei, vermutlich linear angeordneten Liganden, gehören Vinyl-Kationen zur Gruppe der disubstituierten<sup>1b</sup> oder digonalen Carbonium-Ionen<sup>2</sup>.

Die früheren Vorbehalte gegen die Existenz von Vinyl-Kationen waren nicht unberechtigt, fußten sie doch auf der Erfahrung, daß Vinylhalogenide (2) (X = Halogen) im Gegensatz zu Alkylhalogeniden weder in wäßrigen Medien hydrolysiert werden, noch mit Silbernitrat unter Abscheidung von Silberhalogenid reagieren. Dennoch schien es nicht abwegig, daß ein Elektronen-liefernder Substituent, wie Aryl (2a) oder Alkenyl (2b), die Ionisation von Vinylhalogeniden zu Vinyl-Kationen (1) unter solvolytischen Bedingungen ermöglichen würde. Diese Mutmaßung hat sich in der Folge bestätigt<sup>2</sup>. Wie neulich gefunden worden ist, übt der Cyclopropylrest (2c) eine ähnliche Wirkung aus<sup>3</sup>.



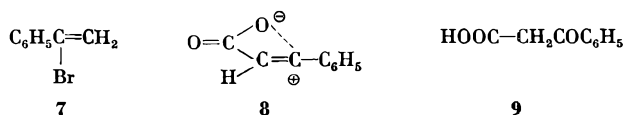
\* Nach Vorträgen in den Chemischen Gesellschaften Fribourg, Lausanne und Genève.

<sup>1</sup> a) M. HANACK, *Accounts of Chemical Research* 3 (1970) 209; b) H. G. RICHEY und J. M. RICHEY, in *Carbonium Ions*, Vol. 2, S. 899, Eds. G. A. OLAH und P. VON R. SCHLEYER, Wiley-Interscience, New York 1970.

<sup>2</sup> C. A. GROB und G. CSEH, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 194.

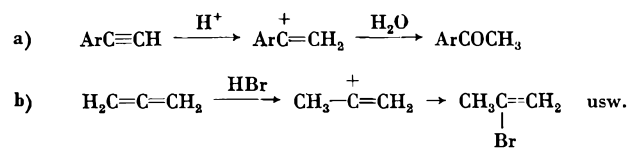
<sup>3</sup> M. HANACK und T. BÄSSLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 2117; S. A. SHERROD und R. G. BERGMANN, *ibid.* 91 (1969) 2115.

Die ersten Hinweise für die Bildung von Vinyl-Kationen als Zwischenstufe bei einer solvolytischen Reaktion fanden sich bei der Untersuchung der Decarboxylierung der Kaliumsalze von *cis*- und *trans*- $\beta$ -Bromzimsäure (3) bzw. (4) in Wasser<sup>4</sup>. Während das *cis*-Anion (3) ausschließlich zu Phenylacetylen (5) decarboxyliert wurde, lieferte das *trans*-Anion (4) außerdem noch Acetophenon (6). Zudem reagierte das *cis*-Anion (3) in 80% Äthanol etwa  $10^4$  mal rascher als  $\alpha$ -Bromstyrol (7), das *trans*-Anion (4) nur etwa  $10^2$  mal so rasch.



Aus diesen und weiteren Resultaten wurde geschlossen, daß die stereoisomeren Kaliumsalze nach verschiedenen Mechanismen reagieren. Im Falle des *cis*-Isomeren (3) wurde der einstufige, synchrone Fragmentierungsmechanismus<sup>5</sup> angenommen, bei welchem sich die Carboxylgruppe und das Bromatom gleichzeitig von der Doppelbindung ablösen. Beim *trans*-Isomeren (4) hingegen wurde die Ionisation des Bromatoms zum Zwitterion (8) postuliert. Dieses stellt ein durch die Carboxylatgruppe elektrostatisch stabilisiertes Vinyl-Kation dar, das durch Decarboxylierung ebenfalls in Phenylacetylen übergeht. Ein Teil reagiert aber durch Koordination von Wasser unter Bildung von Benzoylessigsäure (9), welche anschließend zu Acetophenon (6) decarboxyliert wird. Die Überprüfung dieser Hypothese führte zu den im folgenden beschriebenen Untersuchungen über Bildung, Nachweis und Eigenschaften von Vinyl-Kationen.

Bevor auf diese Arbeiten eingegangen wird, sei erwähnt, daß von anderer Seite Vinyl-Kationen als Zwischenstufen zweier längst bekannter Reaktionen nachgewiesen wurden, nämlich bei der säurekatalysierten Addition von Wasser an Phenylacetylene<sup>6</sup> (a) und bei der Addition von Bromwasserstoff an Allen<sup>7</sup> (b):



<sup>4</sup> C. A. GROB, J. CSAPILLA und G. CSEH, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 1590.

<sup>5</sup> C. A. GROB, Mechanismen und Stereochemie der heterolytischen Fragmentierung, *Angew. Chem.* 89 (1969) 543.

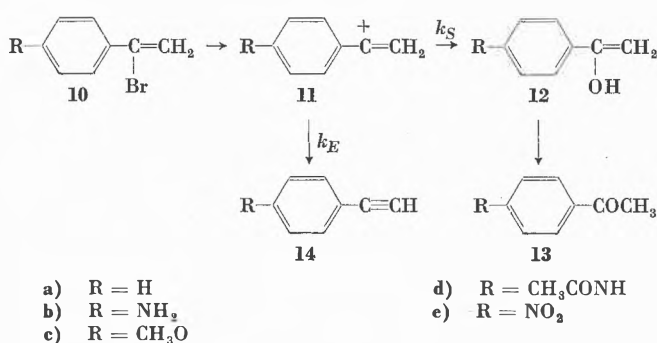
<sup>6</sup> R. W. BOTT, C. EABORN und D. R. M. WALTON, *J. Chem. Soc.* 1965, 384.

<sup>7</sup> K. GRIESBAUM, *Angew. Chem.* 76 (1964) 782; *ibid.* 81 (1969) 966.

Daß solche elektrophile Additionen heute noch in Lehrbüchern ohne kationische Zwischenstufen formuliert werden, bezeugt, wie stark die Widerstände gegenüber der Vorstellung von Vinyl-Kationen gewesen sind.

Auf Grund der oben erwähnten Erfahrungen mit *trans*- $\beta$ -Bromzimsäure (4) schienen  $\alpha$ -Bromstyrole (10) mit Elektronen-liefernden Substituenten in *p*-Stellung zum Nachweis von Vinyl-Kationen besonders geeignet. In diesem Falle sollte die Bildungstendenz größer und durch den *p*-Substituenten regulierbar sein. Diese Erwartungen wurden erfüllt, wie eine Studie der Reaktionsgeschwindigkeit (RG) und der Produkte von  $\alpha$ -Bromstyrol (10a) und einigen *p*-substituierten Derivaten (10b-e) in 80% Äthanol zeigte<sup>2</sup>.

Schema 1



Wie die relativen RG-Konstanten zeigen (Tabelle 1), ist die Ionisationsgeschwindigkeit in starkem Maße von der Natur des *p*-Substituenten abhängig. Während  $\alpha$ -Brom-*p*-aminostyrol (10b) bereits bei gewöhnlicher Temperatur rasch reagiert, tritt mit  $\alpha$ -Bromstyrol (10a) erst oberhalb 170° eine merkliche Reaktion auf. Das *p*-Nitroderivat (10e) reagiert selbst bei 190° unmeßbar langsam, während das *p*-Methoxy-(10c) und das *p*-Acetaminoderivat (10d) eine Mittelstellung einnehmen. Ferner ist die Reaktionsgeschwindigkeit von Zusätzen von 1 bis 5 Moläquivalenten Triäthylamin unabhängig.

Tabelle 1. Relative RG-Konstanten erster Ordnung von *p*-R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C=CH<sub>2</sub> in 80 volumprozentigem Äthanol bei 100°

| R                    | <i>k</i> <sub>rel</sub> | Reaktion mit AgNO <sub>3</sub> |
|----------------------|-------------------------|--------------------------------|
| NH <sub>2</sub>      | 5 · 10 <sup>8</sup>     | sofort                         |
| CH <sub>3</sub> O    | 8,5 · 10 <sup>3</sup>   | rasch oberhalb 75°             |
| CH <sub>3</sub> CONH | 2,2 · 10 <sup>3</sup>   | rasch oberhalb 75°             |
| H                    | 1                       | 110°                           |
| NO <sub>2</sub>      | —                       | —                              |

Eine ähnliche Abstufung der Reaktivität zeigen die  $\alpha$ -Bromstyrole (10a-e) gegenüber Silbernitrat in wäßrigem Äthanol (Tabelle 1). Während das *p*-Aminoderivat (10b) augenblicklich Silberbromid abscheidet, tritt mit dem *p*-Methoxyderivat (10c) erst oberhalb 75°,

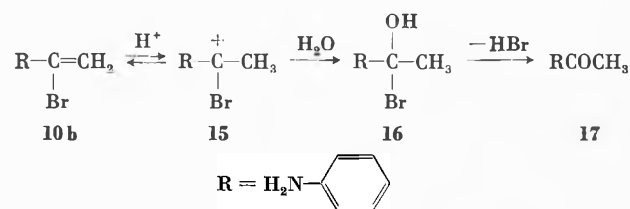
mit  $\alpha$ -Bromstyrol (10a) erst oberhalb 100° die Bildung eines Niederschlags ein. Beim *p*-Nitroderivat (10e) wurde unter diesen Bedingungen keine Reaktion beobachtet.

Bei der Solvolyse der  $\alpha$ -Bromstyrole (10a-d) entstehen Acetophenone (13) und Phenylacetylene (14) in wechselnden Anteilen. So liefern  $\alpha$ -Bromstyrol (10a) und das *p*-Aminoderivat (10b) in schwach alkalischer Lösung die entsprechenden Ketone (13) und Acetylene (14) im Verhältnis von etwa 3:1<sup>8</sup>.

Diese Befunde, nämlich ein von Basenzusätzen unabhängiger Reaktionsverlauf erster Ordnung, enormer Substituenteneinfluß, Silberionkatalyse sowie Art der Produkte wären ausreichend, um den in Schema 1 formulierten S<sub>N</sub>1-E1-Mechanismus zu sichern. In anderen Worten: Die  $\alpha$ -Bromstyrole (10a-d) ionisieren im RG-bestimmenden Schritt zu Vinyl-Kationen (11a-d), die in raschen Folgereaktionen über die Enole 12 in Ketone 13 und durch Abgabe eines Protons in Acetylene (14) übergehen. Die  $\alpha$ -Bromstyrole verhalten sich somit wie tertiäre oder gewisse sekundäre Alkylhalogenide, welche ebenfalls unter solvolytischen Bedingungen über kationische Zwischenstufen zu Substitutions- und Eliminationsprodukten reagieren. Damit wurde erstmals eine nukleophile Substitution und Elimination vom S<sub>N</sub>1-E1-Typus am trigonalen, sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatom nachgewiesen<sup>2</sup>.

So einleuchtend diese Schlußfolgerung erschien, ist sie vielfach auf Kritik gestoßen. Es ist eingewendet worden, daß im Falle von  $\alpha$ -Brom-*p*-aminostyrol (10b) eine säurekatalysierte Hydratation nicht ausgeschlossen wäre (Schema 2)<sup>9</sup>. Nach dieser Auffassung führt die Reaktion von (10b) über dessen protonierte Form (15) zum geminalen Hydroxybromid (16), dem Vorläufer des Ketons (17).

Schema 2



Als Säure-katalysierter Prozeß müßte die RG zunächst mit der H<sup>+</sup>-Konzentration zunehmen, unterhalb von etwa pH 3 aber zurückgehen, weil mit fortschreiten der Protonierung der Aminogruppe deren aktivierender Effekt ausgeschaltet wird.

Die Reaktion von  $\alpha$ -Brom-*p*-aminostyrol (10b) in 50% wäßrigem Dioxan (in Wasser ist die Reaktion zu rasch) bei verschiedenen H<sup>+</sup>-Konzentrationen zeigte aber das umgekehrte Verhalten. Die RG blieb zwischen pH\* 13

<sup>8</sup> Unveröffentlichte Versuche mit H. R. PFAENDLER.

<sup>9</sup> W. M. SCHUBERT und G. W. BARFKNECHT, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 207.

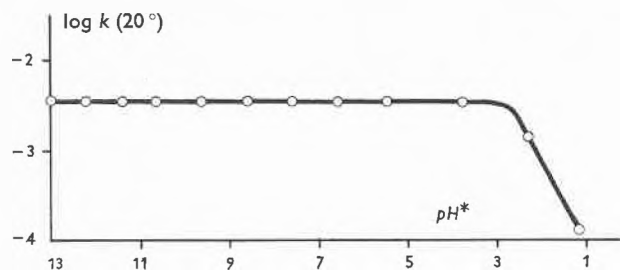


Abb. 1

und  $3^{10}$  konstant, um unterhalb  $pH^*$  3 stark abzufallen<sup>8</sup> (Abb. 1). Ein solches  $pH$ -Profil entspricht aber dem Solvolysemechanismus (Schema 1), der an und für sich  $pH$ -unabhängig ist, bei  $pH^* < 3$  aber wegen der Protonierung der Aminogruppe gehemmt wird. Damit dürfte die Säure-katalysierte Hydratation (Schema 2) endgültig ausgeschlossen worden sein.

Die eingehendere Untersuchung der Solvolyse von  $\alpha$ -Brom-*p*-aminostyrol (**10b**) in 50% Dioxan brachte zwei neue Tatsachen ans Licht<sup>8</sup>. Es zeigte sich, daß zwar die RG  $pH$ -unabhängig ist (Abb. 1), nicht aber die Produktzusammensetzung. So nahm der Anteil an *p*-Aminoacetophenon (**13b**) zwischen  $pH^*$  3,9 und 13,1 von 84% auf 15% ab, der Anteil an *p*-Aminophenylacetylen (**14b**) entsprechend zu (Tabelle 2). Somit nimmt das Verhältnis der RG-Konstanten der raschen Folgeschritte  $k_s$  und  $k_E$  (Schema 1) mit zunehmendem  $pH^*$ -Wert ab, weil die Elimination durch die Erhöhung der Basenkonzentration mehr gefördert wird als die nukleophile Addition zum Enol (**12b**).

Tabelle 2. Einfluß von  $pH^*$  auf die Produktanteile bei der Reaktion von  $\alpha$ -Brom-*p*-aminostyrol ( $c = 5 \cdot 10^{-5}$  M) in 50 volumprozentigem Dioxan bei 20°

| $pH^*$ a | Puffer b | % Keton ( <b>13b</b> ) | % Acetylen ( <b>14b</b> ) |
|----------|----------|------------------------|---------------------------|
| 3,9      | Citrat   | 84                     | 16                        |
| 6,3      | Citrat   | 81                     | 19                        |
| 8,0      | Citrat   | 75                     | 25                        |
| 8,7      | Phosphat | 65                     | 35                        |
| 10,7     | Borat    | 44                     | 56                        |
| 13,1     | Phosphat | 15                     | 85                        |

a) Scheinbarer  $pH$ -Wert in 50% Dioxan

b) Konzentration  $1,0 \cdot 10^{-3}$

Ferner sind bei konstantem  $pH^*$  die Anteile an Keton (**13b**) und Acetylen (**14b**) auch von der Pufferkonzentration abhängig, indem bei  $pH^*$  8,6 die Erhöhung der Konzentration an Phosphatpuffer von  $10^{-3}$  auf  $10^{-2}$  M eine Zunahme des Acetylenanteils von 33 auf 76% zur Folge hat. Offenbar handelt es sich um einen Fall von allgemeiner Basenkatalyse bei einem raschen und daher kinetisch nicht erfaßbaren Folgeschritt.

<sup>10</sup>  $pH^*$ : scheinbarer  $pH$ -Wert in 50% Dioxan.

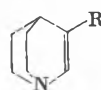
Als nächstes stellte sich die Frage nach dem sterischen und polaren Einfluß einer Methylgruppe am  $\beta$ -Kohlenstoffatom der Doppelbindung von  $\alpha$ -Bromstyrolen. Zu diesem Zwecke wurden die RG-Konstanten von *cis*-(**18a**) und *trans*-1-Brom-1-*p*-anisylpropen (**18b**) ermittelt und mit jener des  $\alpha$ -Brom-*p*-methoxystyrols (**10c**) verglichen<sup>11</sup>.

Tabelle 3. RG-Konstanten erster Ordnung in 80 volumprozentigem Äthanol (110°)

| An = <chem>CH3O-C6H4-</chem>            | $k$ (s <sup>-1</sup> ) | $k_{rel}$ |
|-----------------------------------------|------------------------|-----------|
| <b>18a</b> <chem>An-C(=C)(Br)CH2</chem> | $6,56 \cdot 10^{-4}$ a | 6,43      |
| <b>18b</b> <chem>An-C(=C)(Br)CH3</chem> | $7,92 \cdot 10^{-5}$   | 0,78      |
| <b>10c</b> <chem>An-C(=C)(Br)H</chem>   | $1,02 \cdot 10^{-4}$   | 1         |

a) = Anfänglicher Meßwert

Bekanntlich wird der Methylgruppe, wenn sie sich an einer Doppelbindung befindet, eine Elektronen-liefernde Wirkung zugeschrieben, was auf ihren induktiven Effekt oder auf Hyperkonjugation zurückgeführt wird. So ist beispielsweise 3-Methyldehydrochinoclidin (**19**) ( $pK_A$  10,11) um 0,23 Einheiten basischer als Dehydrochinoclidin (**20**) ( $pK_A$  9,88)<sup>12</sup>. Es wäre daher zu erwarten, daß die Methylgruppe in (**18a**) und (**18b**) die Ionisation fördert.

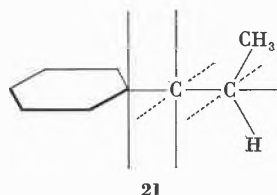


**19** R = CH<sub>3</sub>  
**20** R = H

Wie Tabelle 3 zeigt, reagiert *cis*-1-Brom-1-anisylpropen (**18a**) in 80% Äthanol etwa sechsmal rascher, das *trans*-Isomere (**18b**) aber etwa 20% langsamer als  $\alpha$ -Brom-*p*-methoxystyrol (**10c**). Die Methylgruppe hat also das eine Mal einen reaktionsfördernden Effekt, das andere Mal einen, wenn auch geringen, dämpfenden Effekt. Nach Molekelmodellen zu schließen, ist dafür ein sterischer Effekt verantwortlich. Denn im *cis*-Isomeren (**18a**) bedrängen sich die Methylgruppe und der Anisylrest dermaßen, daß letzterer aus der Ebene der Doppelbindung herausgedreht wird. Die resultierende Schwächung der Konjugation ist an der im Vergleich zu **18b** kürzerwelligen UV-Absorption ersichtlich. Im Laufe der Ionisation zum linearen Vinyl-Kation (**21**) läßt die sterische Hinderung nach. Zudem ist der abgedrehte Anisylrest imstande, mit dem entstehenden *p*-Orbital am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom zu konjugieren.

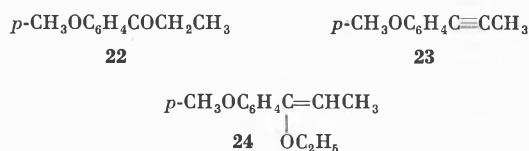
<sup>11</sup> Unveröffentlichte Versuche mit R. NUSSBAUMER.

<sup>12</sup> Unveröffentlichte Versuche mit J. ZERGENYI.



Im Modell des *trans*-Isomeren (**18b**) ist keine sterische Behinderung der Substituenten zu erkennen. Die Ionisationsgeschwindigkeit, welche etwas geringer als diejenige von (**10c**) ist, kann daher als normal angesehen werden. Somit übt die  $\beta$ -Methylgruppe keine stabilisierende Wirkung auf das Vinyl-Kation (**21**) aus.

Ein weiteres Resultat der kinetischen Untersuchung von *cis*- (**18a**) und *trans*-1-Brom-1-anisylpropen (**18b**) ist bemerkenswert. Die in Tabelle 3 angegebene RG-Konstante von  $6,56 \cdot 10^{-4}$  ( $s^{-1}$ ) gilt nur am Anfang der Messung. Später fällt sie allmählich und nähert sich der RG-Konstante des *trans*-Isomeren (**18b**). Fallende RG-Konstanten können die Umwandlung in eine langsamer reagierende Verbindung, in diesem Falle eine *cis-trans*-Isomerisierung, anzeigen. Tatsächlich konnten, nachdem das *cis*-Isomere (**18a**) praktisch verbraucht war, etwa 14% *trans*-Isomeres (**18b**) neben *p*-Methoxypropionphenon (**22**), 1-*p*-Anisyl-1-propin (**23**) und 1-Äthoxy-1-*p*-anisylpropen (**24**) isoliert werden. Aus dem achtmal langsamer reagierenden *trans*-Isomeren (**18b**) entstehen unter diesen Bedingungen nur die Solvolysprodukte **22**, **23** und **24**.



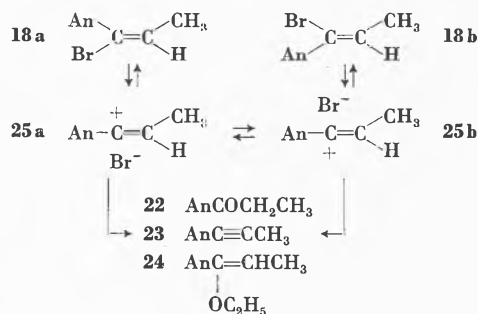
Die *cis-trans*-Isomerisierung kann ebenfalls durch Erhitzen in Nitrobenzol auf  $150^\circ$  erreicht werden. Im Gleichgewicht überwiegt das sterisch ungehinderte *trans*-Isomere im Verhältnis 7:1.

Diese Resultate sprechen für einen Isomerisierungs-Solvolyse-Mechanismus gemäß Schema 3. So führt die Ionisation des *cis*-Isomeren (**18a**) zunächst zum Ionenpaar (**25a**), in welchem Vinyl-Kation und Bromidion noch unmittelbar benachbart sind (Kontaktpaare). Rekombination der Ionen ergibt wieder das *cis*-Isomere. Dreht sich innerhalb des Lösungsmittelkäfigs das Bromidion um das Vinyl-Kation herum, so resultiert eine Konstellation des Ionenpaares (**25b**), welche durch Rekombination zum *trans*-Isomeren (**18b**) führt.

Mit der Rekombination der Ionenpaare **25a** und **25b** konkurriert aber ihre Dissoziation, welche jedem Kation und Anion eine eigene Solvathülle verschafft. Durch Reaktion mit wässrigem Äthanol gehen die jetzt nicht mehr unterscheidbaren Vinyl-Kationen in Keton (**22**), Alkin (**23**) und Enoläther (**24**) über. Wie bei der Solvolyse von Alkylhalogeniden scheinen somit auch bei

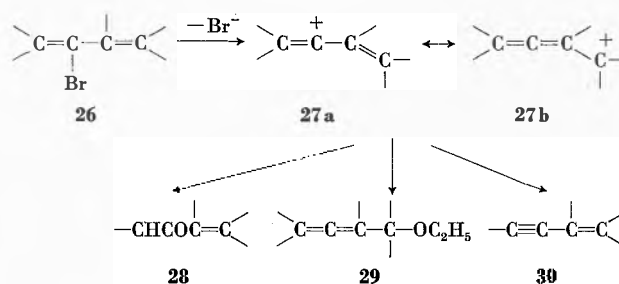
der Solvolyse von Vinylhalogeniden Ionenpaare aufzutreten. Auch hier bedarf es aber besonderer Umstände, wie der Isomerisierung, um sie in Erscheinung treten zu lassen.

Schema 3



Wie anfangs erwähnt, sollte die notorische Reaktions-trägheit einfacher Vinylhalogenide ebenfalls überwunden werden können, wenn das entstehende Vinyl-Kation durch Konjugation mit einer zweiten Doppelbindung stabilisiert wird. Diese Voraussetzung erfüllen 2-Bromdiene (**26**), deren Ionisation zum mesomeren Vinyl-Kation (**27a-b**) führt. Es zeigte sich aber bald, daß eine brauchbare Reaktionsgeschwindigkeit erst erreicht wird, wenn das 2-Bromdien eine bestimmte Anzahl von Alkylsubstituenten trägt.

Schema 4



Um den Einfluß der Zahl und Stellung der zur Aktivierung erforderlichen Alkylgruppen festzustellen, wurde eine Reihe von mono-, di-, tri- und tetra-methylierten 2-Bromodienen hergestellt und deren RG und Reaktionsprodukte in 80% Äthanol untersucht (Tabelle 4)<sup>13</sup>.

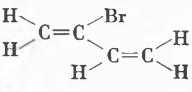
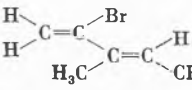
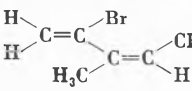
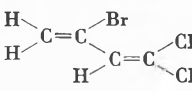
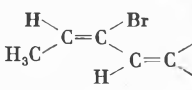
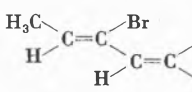
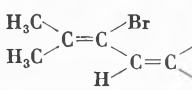
Die relativen RG-Konstanten lassen den starken Einfluß der Methylsubstitution erkennen. Eine Methylgruppe am C-4, wie in **33** und **34**, erhöht die RG um etwa  $10^2$ , zwei Methylgruppen wie in **35** um mehr als  $10^4$ . Beträgt die Halbwertszeit des 2-Brombuta-1,3-diens (**32**) fast sechs Monate, so ist jene des 4,4'-dimethylierten Derivats (**35**) weniger als 10 Minuten.

Hingegen beeinflussen Methylgruppen an C-1 die RG nur wenig, wie der Vergleich von **36** und **38** mit **35** lehrt. Bei der Verbindung **37** tritt sogar eine Erniedri-

<sup>13</sup> C.A. GROB und R. SPAAR, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 2119.



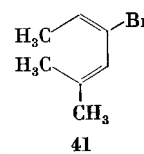
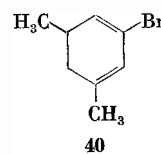
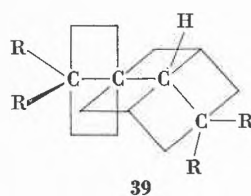
Tabelle 4. Relative RG-Konstanten von 2-Bromdienen in 80 volumprozentigem Äthanol

|    |                                                                                   | $k_{rel}^{100^\circ}$ |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 32 |  | etwa 0,01             |
| 33 |  | 1                     |
| 34 |  | 2                     |
| 35 |  | 535                   |
| 36 |  | 715                   |
| 37 |  | 298                   |
| 38 |  | 762                   |

gung der RG durch den Methylsubstituenten an C-1 ein. Damit findet der oben erwähnte Befund, daß Methylsubstitution am  $\beta$ -C-Atom eines Vinyl-Kations keine zusätzliche Stabilisierung bewirkt, eine Bestätigung. Der  $k_{rel}$ -Wert der Verbindung 37 läßt sogar auf eine geringe Destabilisierung schließen. Die etwas rascher reagierenden Verbindungen 36 und 38 sind infolge sterischer Hinderung nicht planar, wie aus der kürzerwelligen UV-Absorption hervorgeht. Dadurch wird der Grundzustand angehoben und die Reaktivität etwas erhöht.

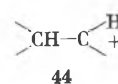
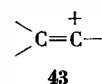
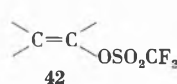
Der reaktionsfördernde Einfluß von Methylgruppen an C-4 ist auf die Verteilung der positiven Ladung im mesomeren Vinyl-Kation (27 a-b) zurückzuführen. Die Grenzform 27 b bringt zum Ausdruck, daß sich ein Teil des Elektronendefizits am C-4 auswirkt, wo er durch die Methylgruppen kompensiert wird. Die Produkte leiten sich durch Koordination des Lösungsmittels an beiden kationischen Zentren ab. So entsteht sowohl das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Keton (28) (über die Enolform) als auch der Allenäther (29), der in allen untersuchten Beispielen das Hauptprodukt war. Außerdem wird durch Abgabe eines Protons jeweils auch das Acetylderivat 30 gebildet.

Die mittels der Grenzformeln 27 a-b symbolisierte Ladungsverteilung ist nur möglich, wenn die Ebenen der Doppelbindungen im ursprünglichen Dien 26 senkrecht zueinander stehen. Nur dann kann sich nämlich die allenartige Struktur 39 ausbilden. In dieser sind C-1, -2 und -3 linear angeordnet und die Achsen der  $p$ -Orbitale an C-2, -3 und -4 parallel.



Daraus folgt, daß ein 2-Bromdien, in welchem aus strukturellen Gründen C-1, -2 und -3 nicht linear sein können und die beiden Doppelbindungen koplanar angeordnet sind, die bekannte Reaktionsträgheit isolierter Vinylbromide aufweisen muß. Solche Verhältnisse finden sich in erster Näherung in 3-Brom-1,5-dimethylcyclohexa-1,3-dien (40), welches daher bedeutend langsamer reagieren sollte als das offenkettige und daher drehbare *cis*-3-Brom-5-methyl-2,4-hexadien (41). Tatsächlich reagiert das zyklische Bromdien (40) weder in 80% Äthanol bei 180° noch beim Erwärmen in Gegenwart von Silbernitrat<sup>14</sup>. Im Gegensatz dazu weist das azyklische Analoge 41 bei 90° eine Halbwertszeit von 25 Minuten auf und reagiert bei 20° momentan mit Silbernitratlösung<sup>13</sup>. Dieses Resultat unterstreicht die Bedeutung stereoelektronischer Faktoren für die Stabilität mesomerer Vinyl-Kationen.

Vinylbromide sind somit unter den gemäßigten Bedingungen einer Solvolyse zur Ionisation befähigt, sofern relativ stabile Vinyl-Kationen entstehen können. Es war aber zu erwarten, daß selbst gewöhnliche Vinyl-Kationen in Lösung erzeugt werden können, wenn die nukleofuge Gruppe eine genügend große Ionisierungstendenz aufweist. Diese Voraussetzung erfüllen Vinyltrifluormethansulfonate (42), deren Solvolyse in neuester Zeit zur Erzeugung nicht konjugierter Vinyl-Kationen verwendet worden ist<sup>15</sup>. Damit sind Untersuchungen von Vinyl-Kationen auf breiter Front möglich geworden.



Die Bildungstendenz von Vinyl-Kationen (43) ist sicherlich geringer als jene von entsprechenden sekundären Carbonium-Ionen (44). Doch weisen die beiden kurzlebigen Zwischenstufen manche gemeinsame Züge auf, wie die erwähnte Neigung zur Ionenpaar-Bildung und zur Umlagerung<sup>1a</sup>.

Die verspätete Entdeckung der Vinyl-Kationen ist die Folge lang gehegter Vorurteile. Daß sie abgebaut wurden und das Neuland so rasch erschlossen werden konnte, ist nicht zuletzt den bewährten Arbeitsmethoden zu verdanken, welche die Entwicklung der Chemie der Carbonium-Ionen mit sich brachte.

<sup>14</sup> C. A. GROB und H. R. PFAENDLER, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 2130.

<sup>15</sup> P. J. STANG und R. SUMMERVILLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 4600; A. MARTINEZ et al., *Angew. Chem.* 82 (1970) 323; T. E. DUEBNER et al., *Angew. Chem.* 82 (1970) 517.

## 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

# The Bromometric Determination of Enol Contents of Benzoylacetanilide and Acetoacetanilide\*

## Summary

The enolization of acetoacetanilide (AAA) and benzoylacetanilide (BAA) has been studied in ethanol, methanol, dioxane and their water mixtures, by a bromometric method. The dependance of the amount of bound bromine upon the time interval between addition of bromine and quenching with phenol has been determined. The largest influence on the results was noted in polar solvents. On the assumption that bromination occurs instantaneously, discrete quench time results were extrapolated to zero time and enol contents at zero quench time have been calculated.

## Introduction

The determination of the enol content of  $\beta$ -diketones and  $\beta$ -ketoesters is of great importance in many physico-chemical investigations. The most commonly used technique is that of MEYER<sup>1-2</sup> which is based upon the bromination of the enol «double bond». The possibility of a rapid keto-enol tautomerism during the analysis has not been considered. Several investigators<sup>3-6</sup> tried to limit this possibility. IR and ultraviolet techniques have also been employed<sup>5,6</sup> to find the enol percentage but the results were only semi-quantitative. The most important spectral techniques at present is high resolution proton NMR but it has limited application because many solvents are protonic themselves and interfere with the measurement of the tautomer resonance<sup>7-9</sup>. Recently MANKAD *et al.*<sup>10</sup> have studied the enol contents in acetoacetanilides by MEYER's technique.

The present studies were undertaken to obtain the total enol contents of benzoylacetanilide (BAA) and acetoacetanilide (AAA) in various solvent—water mixtures by using the bromometric method<sup>11</sup>. Attempt has been made to determine the dependance of enol contents on the time interval between the addition of bromine and quenching with phenol in solvents using the method suggested by LOCHMULLER<sup>12</sup>.

## Experimental

**Reagents:** The compounds AAA and BAA used were obtained from Aldrich Chemicals Co. Inc., Milwaukee (U.S.A.). All solvents and chemicals used were of Analar grade.

## Bromometric Measurements:

An established<sup>11</sup>, indirect bromometric procedure was used for all measurements. The technique involves the addition of excess of bromine to 0.1 M solution of AAA and 0.02 M solution of BAA resp. in different solvent—water mixtures. The excess of bromine was quenched at a fixed time interval with an excess of phenol. Bromoketone thus formed was treated with excess of KI solution and the liberated iodine was titrated with standard sodium thiosulphate solution. In order to establish the effect of quench time on the observed results, three replicate determinations were made at an average of four different equispaced quench time intervals. The standard deviation of the mean ranged from 1 to 2% enol.

All measurements were made at  $35 \pm 1^\circ\text{C}$ . The samples were equilibrated for 24 to 30 hours at the experimental temperature before analysis. A blank consisting of the solvent alone was run at each quenching time.

## Determination of enol % at zero quench time:

The enol content at zero quench time was obtained by the extrapolation of the data obtained at various quench times to zero seconds. The extrapolation was accomplished by polynomial least square regression analysis. This computation was accomplished by a programme POLRG from the Scientific Subroutine Package (SSP) for the IBM 1130 computing system. The data were fitted to a function of the general form

$$t = \text{time (sec)}; t_0 = \text{enol \% at } t = 0 \text{ sec,} \\ \text{Enol \%} = t_0 + a_1 t_1 + a_2 t_2^2 + a_3 t_3^3 + \dots$$

Several polynomial orders were tried for each sample and the results reported are those derived from the fit which gave the smallest residual sum of squares. The indeterminacy in the value of « $t_0$ » averaged 2 to 3% relative.

## Results and Discussion

The results of the bromometric determinations are shown in Table 1. The strong dependance of the observed enol contents on the time interval between the addition of bromine and the quenching agent, phenol, is quite evident from Table 1 and 2. The effect (Fig. 1) is quite dramatic in the polar solvents (e.g. 16.6% methanol by weight) where a difference of forty seconds results in a relative increase of over 100% enol contents. If the bromination process is assumed to be instantaneous over the time period of the experiment, then it is possible to extrapolate to zero second quench time from the data obtained at fixed quench times. This was done and re-

\* Received December 5, 1970.

<sup>1</sup> K. MEYER, *Ann. Chem.* 1911, 380, 212.

<sup>2</sup> K. MEYER, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* 47 (1914) 835.

<sup>3</sup> A. GERO, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 5119.

<sup>4</sup> G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* 30 (1947) 657.

<sup>5</sup> H. E. ACKLY and H. S. FRENCH, *J. Amer. Chem. Soc.* 47 (1927) 847.

<sup>6</sup> P. GROSS, *Z. physik. Chem.* 109 (1924) 305.

<sup>7</sup> J. L. BURDET and M. T. ROGERS, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1966) 2105.

<sup>8</sup> G. ALLEN und R. A. DWEK, *J. Chem. Soc. (B)* 1966, 161.

<sup>9</sup> G. K. SCHWEITZER and E. W. BENSON, *J. Chem. Eng. Data* 13 (1968) 452.

<sup>10</sup> M. R. PATEL and B. N. MANKAD, *Indian J. Chem.* 3 (1965) 137.

<sup>11</sup> J. C. REID and M. CALVIN, *U. S. Atomic Energy Commission MDCC-1405* (1947).

<sup>12</sup> C. H. LOCHMULLER, T. MALDACKER and M. CEFOLA, *Anal. Chim. Acta* 48 (1969) 139.

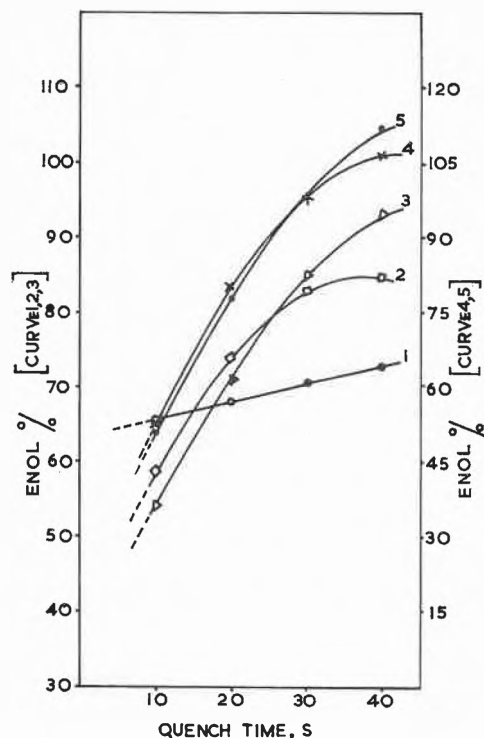
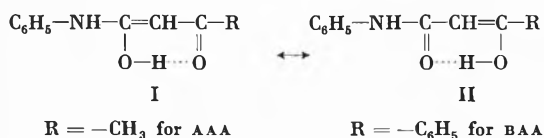


Fig. 1. Enol % at various quench times for AAA at 35°C in methanol and methanol—water mixture (methanol % by weight)

Curve 1: in methanol  
Curve 2: 76.2% methanol  
Curve 3: 54.6% methanol  
Curve 4: 34.7% methanol  
Curve 5: 16.6% methanol

sults are reported in Table 1 and 2 under the heading « $t_0$ ».

It can be seen that the percentage of enol in AAA and BAA is less in the solvents of high polarity and vice versa. Since the keto form of a diketone is almost invariably more polar than the enol form, the enol/keto ratio for a given pair of tautomers at equilibrium in solution depends markedly on the polarity of the solvent and that this ratio tends to be greatest in the least polar solvents<sup>13</sup>. As is also generally known a solvent with a high dielectric constant destroys the internal hydrogen bonding (Structure I and II)



The importance of the internal hydrogen bonding is indicated by the decrease in enolization of AAA to 13.27% in 16.40% (by weight) ethanol where the carbonyl group can be hydrogen bonded to water molecules<sup>14</sup>. The analysis of the results in the cases of more

Table 1. Observed Enol % at Various Quench Times for Acetoacetanilide at 35°C in Various Solvent Mixtures

| Weight %<br>Organic Solvent | Time (sec) |       |       |        |       |
|-----------------------------|------------|-------|-------|--------|-------|
|                             | 10         | 20    | 30    | 40     | $t_0$ |
| <b>Ethanol—Water</b>        |            |       |       |        |       |
| 100.0                       | 72.63      | 77.53 | 79.55 | 80.70  | 66.36 |
| 75.8                        | 54.08      | 68.01 | 80.33 | 89.35  | 37.27 |
| 54.0                        | 52.28      | 72.08 | 91.94 | 105.20 | 27.55 |
| 16.4                        | 46.22      | 76.36 | 98.40 | 106.06 | 13.27 |
| <b>Methanol—Water</b>       |            |       |       |        |       |
| 100.0                       | 66.03      | 68.24 | 70.70 | 72.91  | 63.69 |
| 76.2                        | 58.80      | 74.06 | 82.97 | 84.69  | 36.56 |
| 54.6                        | 54.00      | 71.02 | 84.94 | 93.28  | 32.02 |
| 34.7                        | 53.50      | 80.27 | 98.00 | 106.14 | 17.23 |
| 16.6                        | 50.47      | 78.00 | 98.00 | 112.00 | 16.56 |
| <b>Dioxane—Water</b>        |            |       |       |        |       |
| 100.0                       | 85.89      | 90.21 | 93.38 | 97.96  | 82.34 |
| 80.5                        | 46.03      | 53.32 | 58.22 | 64.02  | 38.82 |
| 60.8                        | 39.15      | 48.13 | 54.76 | 60.81  | 29.12 |
| 40.8                        | 40.89      | 49.74 | 59.64 | 63.41  | 27.67 |
| 20.5                        | 31.13      | 43.23 | 53.70 | 62.83  | 17.62 |

Table 2. Observed Enol % at Various Quench Times for Benzoylacetanilide at 35°C in Various Solvent Mixtures

| Weight %<br>Organic Solvent | Time (sec) |       |       |        |       |
|-----------------------------|------------|-------|-------|--------|-------|
|                             | 10         | 20    | 30    | 40     | $t_0$ |
| <b>Ethanol—Water</b>        |            |       |       |        |       |
| 100.0                       | 71.17      | 72.51 | 75.20 | 77.90  | 70.17 |
| 75.8                        | 60.43      | 75.80 | 85.94 | 89.97  | 39.17 |
| 54.0                        | 59.08      | 77.50 | 87.30 | 96.68  | 38.19 |
| <b>Methanol—Water</b>       |            |       |       |        |       |
| 100.0                       | 66.09      | 68.53 | 70.98 | 73.43  | 63.64 |
| 76.2                        | 47.73      | 59.97 | 67.06 | 79.55  | 38.20 |
| 54.6                        | 48.95      | 62.41 | 72.20 | 78.32  | 31.82 |
| <b>Dioxane—Water</b>        |            |       |       |        |       |
| 100.00                      | 78.20      | 79.80 | 83.40 | 86.10  | 76.43 |
| 80.50                       | 68.97      | 76.15 | 79.03 | 81.90  | 60.71 |
| 60.80                       | 60.35      | 74.72 | 83.34 | 93.40  | 45.62 |
| 45.80                       | 54.60      | 67.53 | 96.27 | 114.95 | 38.08 |

polar solvents, where the values are in excess of 100% enol at longer quenching time, suggests a second enolization process involving the bromoketone formed in the first instance. Hence the technique of extrapolation to zero quench time can yield results which are generally valid.

#### Acknowledgement

The thanks of the authors are due to the authorities of BITS, Pilani, for providing necessary facilities. The help rendered by A.V. JOHN for computer programming is gratefully acknowledged.

A. D. TANEJA and K. P. SRIVASTAVA  
Department of Chemistry,  
Birla Institute of Technology and Science,  
Pilani (Rajasthan, India)

<sup>13</sup> *Mechanism and Structure in Organic Chemistry*, by EDWIN S. GOULD, Holt, Rinehart & Winston, New York 1966, p. 378–80.

<sup>14</sup> *Text Book of Organic Chemistry*, by R. NOLLER, 3rd Edition, Toppan Com., Limited, Tokyo 1966, p. 624–5.

## Einstufige Herstellung von Nitrilen aus Carbonsäuren

### Summary

The formation of nitriles from carboxylic acids by a one step process, using urea and aminosulfonic acid is described.

Es ist bekannt, Nitrile herzustellen, indem man ein Gemisch aus einer Carbonsäure oder einem ihrer Säurederivate und Harnstoff auf eine Temperatur über 250° erhitzt<sup>1</sup>. Ebenso ist die Herstellung von Sebacinsäuredinitril und Cyanpelargonsäure aus Sebacinsäure mittels Harnstoff bei 160 bis 220° bekannt<sup>2</sup>.

Die erstgenannte Reaktion verläuft bei gewissen Carbonsäuren oder deren Säurederivaten rascher und bei niedrigeren Temperaturen, wenn dem Reaktionsgemisch Amidosulfosäure zugegeben wird<sup>3</sup>.

So geht z. B. *o*-Chlorbenzoesäure (1 Mol) bei einstündigem Erhitzen mit Amidosulfosäure (1,5 bis 2 Mol) und Harnstoff (1 bis 1,5 Mol) auf 200 bis 240° in *o*-Chlorbenzonitril über, das in einer Ausbeute von etwa 85 bis 90% der Theorie anfällt. Unter denselben Bedingungen entstehen bei Abwesenheit von Amidosulfosäure etwa 50% Amid, bei Abwesenheit von Harnstoff nur etwa 7% Nitril.

Die Aufarbeitung des hergestellten Nitrils erfolgt entweder durch Ausgießen auf Wasser, Filtrieren und Waschen (I), durch Destillation (II) oder durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln, wie z. B. Chloroform, Trichloräthylen, Perchloräthylen, Cyclohexan oder Benzol und Einengen dieser Lösungen zur Kristallisation der Nitrile (III).

Zur Veranschaulichung der Leistungsfähigkeit des oben am Beispiel des *o*-Chlorbenzonitrils beschriebenen

Tabelle 1

| Nitril                     | Ausbeute<br>% der Theorie | Aufarbeitung |
|----------------------------|---------------------------|--------------|
| Phenylaceto-               | 48%                       | II           |
| Cyclohexancarbonsäure-     | 69%                       | III + II     |
| Thiophen-2-carbonsäure     | 30%                       | III + II     |
| Nicotinsäure               | 80%                       | III          |
| Benzo-                     | 75%                       | III + II     |
|                            | 51% <sup>b</sup>          |              |
| 4-Methyl-benzo-            | 57%                       | III          |
| 2-Fluor-benzo-             | 75%                       | II           |
| 2-Chlor-benzo-             | 87%                       | II oder I    |
|                            | * 68% <sup>b</sup>        | } II oder I  |
|                            | * 82% <sup>c</sup>        |              |
|                            | * 82% <sup>d</sup>        |              |
|                            | * 82% <sup>e</sup>        |              |
| 3-Chlor-benzo-             | 62%                       | III          |
| 4-Chlor-benzo-             | 56%                       | III          |
| 2-Brom-benzo-              | 86%                       | III          |
| 2-Jod-benzo-               | 90%                       | III          |
| 2-Nitro-benzo-             | 51%                       | III          |
| 3-Nitro-benzo-             | 46%                       | III          |
| 4-Nitro-benzo-             | 72%                       | III          |
| 2-Chlor-5-nitro-benzo-     | 66%                       | III          |
| Naphthalin-1-l-carbonsäure | 48%                       | III          |

\* Ausgangsprodukt: b) Trihalogenmethylderivat  
c) Carbonsäureanhydrid  
d) Ammoniumsalz der Carbonsäure  
e) Natriumsalz der Carbonsäure

Verfahrens stellen wir tabellarisch die Ausbeuten einer Auswahl aus den entsprechenden Carbonsäuren hergestellter Nitrile zusammen (Tabelle 1).

Alle Nitrile wurden durch Schmelzpunkt- (bzw. Siedepunkt)-, Elementaranalyse und NMR-Spektrum identifiziert.

J. LÜCKE und R. E. WINKLER  
Sandoz AG, Basel

<sup>1</sup> HOUBEN-WEYL 8 (1952) 3, 335. Sun Chemical Corporation, U.S. Pat. 2444 828 (1948).

<sup>2</sup> Org. Synth. Col. 3 (1955) 768.

<sup>3</sup> Zum Patent angemeldet am 27.3.1968 (Sandoz AG, Basel). Vgl. z. B. DAS 1914688.

## Versamlungsberichte

### Schweizerischer Verband für Materialprüfungen der Technik (SVMT)

#### ETH-Kolloquium für Materialwissenschaften

16. Dezember 1970

B. MÜHLETHALER (Chemisch-physikalisches Laboratorium des Schweizerischen Landesmuseums Zürich), *Konservierungsprobleme bei korrodierten Altartüchern aus Metall*

Die museale Konservierung setzt sich zum Ziel, die Reste von originaler Form und Substanz eines Gegenstandes möglichst lange zu erhalten. Im Gegensatz zu den Bestrebungen von Industrie und Technik, Metall vor Korrosion zu schützen, muß der Konservierungsfachmann die unterschiedlichsten Korrosionsprodukte stabilisieren, da nur noch in ihnen die ursprüngliche Form und die für die Archäologie bedeutsamen Merkmale erhalten sind.

Die dafür leitenden Grundsätze hat schon 1898 FRIEDRICH RATHGEN<sup>1</sup> aufgestellt. Er forderte, daß den Zerfallsursachen genauer nachzuforschen sei, daß man versuchen müsse, sie zu beseitigen, und daß man jedem Gegenstand eine individuelle Behandlung zuteil werden lassen müsse. An Untersuchungsmöglichkeiten stehen uns heute Röntgenphotographie mit verschiedenen Strahlenquellen, Mikroskopie, Metallographie, die chemische Analyse mit der traditionellen Naßchemie und der Spektralanalyse zur Verfügung. Nach der Feststellung der Art der Zerfallsprodukte und des Zerfallsprozesses reduziert sich das Konservierungsproblem im wesentlichen auf die Entfernung oder Blockierung der korrosionsfördernden Verunreinigungen und – gegebenenfalls die Festigung des häufig zerbrech-

<sup>1</sup> F. RATHGEN, *Die Konservierung von Altartüchern*, Handbücher der Königl. Museen, Berlin 1898.

lichen Gebildes, das von einem weitgehend korrodierten Metallgegenstand übrigbleibt.

Die Bodenverhältnisse der meisten Fundstätten in unserem Gebiet haben zur Folge, daß beim größten Teil der Eisenfunde aus vorgeschichtlicher Zeit vom metallischen Kern wenig oder nichts mehr vorhanden ist. Der bestimmende Korrosionsfaktor sind die in den Bodenwässern gelösten Chloride; sie greifen in den Prozeß ein, der zur Bildung stabiler Rostformen wie Magnetit führen würde.

Chloridhaltige Eisenobjekte zerfallen an der Luft rascher als im Boden; typisches Merkmal der Chloridkorrosion sind die an der Oberfläche entstehenden braungelben Tröpfchen mit saurer Reaktion. Die Hygroskopizität der Chloride führt entsprechend der schwankenden Luftfeuchtigkeit zur Lockerung des inneren Zusammenhaltens der Rostmasse. Der Gegenstand zerfällt allmählich. Für die Entfernung der Chloride aus der Rostmasse gibt es folgende Möglichkeiten:

Behandlung der Gegenstände mit wäßrigen Lösungen von Ammoniak oder Ammoniumcarbonat; das gebildete Ammoniumchlorid sublimiert bei 350°C; Gegensände, die diese Temperatur ertragen, werden durch Erhitzen von den Chloriden weitgehend befreit<sup>2</sup>. Die Dehydratisierung der Eisenoxydhydrate zu wasserfreien Oxydformen führt zu sehr zerbrechlichen Gebilden, die in jedem Fall durch Imprägnieren mit Lösungen von Kunstharzen oder geschmolzenen Wachs-kombinationen verfestigt werden müssen. Man muß dabei den Nachteil in Kauf nehmen, daß durch das Erhitzen die ursprüngliche metallographische Struktur verändert werden kann; eine spätere entsprechende Untersuchung wird also erschwert.

Ausgehend von der Annahme, daß die Chloride als lösliche Verbindungen vorliegen, wendet man heute häufig das Prinzip der Verdünnung, d.h. der bestmöglichen Entfernung der Chloride aus dem Rost durch Auswaschen, an. Zu diesem Zweck werden die Gegenstände in geschlossenem Kreislauf langsam von deionisiertem Wasser umspült, das mit Ionenaustauscher fortlaufend von den gelösten Chloriden gereinigt wird. Der Verlauf des Prozesses wird durch Leitfähigkeitsmessungen am Ein- und Ausgang kontrolliert. Wenn die Differenz der beiden Leitfähigkeitswerte ein konstantes Minimum erreicht hat, unterbricht man den Prozeß und legt die Objekte zur Kontrolle während längerer Zeit in eine Feuchtkammer. 90% der so behandelten Gegenstände verhalten sich ruhig. Der Rest wird dem Prozeß abermals zugeführt. In Fällen, bei denen alle bekannten Methoden versagen oder nicht angewendet werden können, bleibt nur die Aufbewahrung in extrem trockenem Milieu, bis die Konservierungsforschung geeignete Verfahren herausfindet.

Varianten des Verfahrens, bei denen man gleichzeitig ein elektrisches Feld anlegt, zielen darauf hin, den Austritt der Chloridionen aus dem Rost zu beschleunigen<sup>3</sup>. Die Erfahrung hat aber gezeigt, daß man die Diffusionsgeschwindigkeit aus dem Rostinnern nicht wesentlich erhöhen kann.

Als weitere Möglichkeit gibt es die elektrolytische Reduktion des Rostes zu lockerem Eisenschwamm<sup>4</sup>. Sie ist vor allem bei Gegenständen mit gutem Metallkern angezeigt. Da der entstehende Eisenschwamm nicht erhalten werden kann, gehen darin enthaltene Merkmale der Form, der Machart oder der ursprünglichen Oberflächenbehandlung verloren. Die Methode bildet jedoch die größte Sicherheit der Stabilisierung.

Alle bisherigen Versuche, handelsübliche «Rostumwandler» für unsere Zwecke einzusetzen, haben ausnahmslos versagt.

Bei Bodenfunden aus Kupfer und seinen Legierungen bilden die gleichen äußeren Korrosionsfaktoren eine ganze Reihe von stabilen Korrosionsprodukten und -formen, die als dichte, festhaftende, manchmal emailartige Oberflächenschicht bei

Fachleuten und Sammlern als Patina geschätzt werden. Sie verlangen außer einer oberflächlichen Reinigung keine weiteren Konservierungsmaßnahmen. Gefährlich sind auch hier wieder die Chloride. Sie bilden zunächst mit dem Kupfer das Chlorid des einwertigen Kupfers, aus dem durch Hydrolyse rotes Kupferoxydul sowie das grüne basische Carbonat entstehen. Die gleichzeitig entstehende Salzsäure bildet aus dem benachbarten Metall so lange neues Kupferchlorid, bis alles Kupfer aufgebraucht ist. Bei Bronzen verbleibt eine Masse von Zinnsäuren, die die Form des ursprünglichen Gegenstandes in allen Einzelheiten bewahren und in ihrem Endzustand stabil sind (bei chinesischen Bronzen wird das oft beobachtet; sie erinnern an glasierte Keramik). Bei Zutritt von Sauerstoff entsteht aus dem Chlorid des einwertigen Kupfers das wasserunlösliche basische Chlorid des zweiwertigen Kupfers. Unterhalb 35% relativer Feuchtigkeit bleibt es unverändert; steigt die Raumfeuchtigkeit auf 60% und mehr, kann es sich oft in wenigen Stunden in weißgrüne, pulverige Ausblühungen umwandeln, die wie Pusteln aus der Oberfläche der Patina schießen. In diesem Fall gibt es zwei Behandlungsverfahren: Entweder führt man die freie Salzsäure durch Behandeln mit wäßrigen Lösungen von Natriumsesquicarbonat<sup>5</sup> in Natriumchlorid über, das durch Auswaschen allmählich entfernt werden kann. Dabei besteht jedoch die Gefahr, daß die äußeren Patinaschichten sich vom Metallkern lösen, da das basische Chlorid immer an der jeweiligen Oberfläche des Metallkerns aufliegt. Der Zutritt der Luftfeuchtigkeit erfolgt meist durch Risse oder Beschädigungen in der Patinaschicht. Das zweite Verfahren bezweckt deshalb, die freie Salzsäure durch feuchtes Silberoxyd oder Bleihydroxyd in das entsprechende unlösliche Chlorid überzuführen und damit gleichzeitig eine Art «Versiegelung» der Fehlstellen zu bewirken<sup>6</sup>.

Die Korrosion von Silberlegierungen wird hauptsächlich durch den Gehalt an Kupfer bestimmt. Bei weniger als 10% Kupfergehalt entstehen fast ausschließlich grau-violette Silberchloridschichten. Obwohl diese stabil sind, werden sie aus ästhetischen Gründen entfernt. Weniger häufig ist das Metall bis auf einen spärlichen Kern in Silberchlorid umgewandelt. Dann hat man die Möglichkeit, aus dem Silberchlorid durch partiell gleichgerichteten Strom mit 5 prozentiger Natronlauge und der geringen Stromdichte von 10 mA/dm<sup>2</sup> das Silber in der Form des ursprünglichen Gegenstandes wiederzugewinnen<sup>7</sup>. Legierungen mit wesentlich mehr als 10% Kupfer verhalten sich äußerlich wie Kupferlegierungen, wobei das Silber praktisch unangetastet bleibt. Hier ist dann die Entfernung der Kupferkorrosionsprodukte am Platz. Interessant ist die Erscheinung bei ursprünglich vergoldeten Silbergegenständen, daß sich über der Chlorsilberschicht eine dünne, zusammenhängende Silberschicht sekundär gebildet hat, die eine ursprüngliche Oberfläche vortäuscht.

Blei reagiert sehr empfindlich auf die jeweils herrschenden Bodenverhältnisse mit der Bildung mannigfaltiger Korrosionsprodukte. Änderungen der Konzentrationsverhältnisse von Salzen, Sauerstoff und Kohlendioxydgehalt in den Bodenwässern treten als Abfolge dünner Schichten von verschiedenen Korrosionsprodukten wie basisches und normales Bleicarbonat, basische Chloride und Sulfate sowie Silicate in Erscheinung. Sie sind oft durch Metalloxyde bunt verfärbt. Die beträchtliche Volumenvergrößerung bei ihrer Bildung führt zu Rissen im Metallkern. Zu den instabilen Korrosionsprodukten gehören die Bleisalze organischer Säuren. Bei hoher Luftfeuchtigkeit wandelt sich der Bleikern fortlaufend in lösliches Bleisalz, aus dem sich nach außen mit dem Kohlendioxyd der Luft basisches Carbonat bildet. Bleisalze schwacher Säuren

<sup>5</sup> H. J. PLENDERLEITH, *La Conversation des Antiquités et des Œuvres d'art*, Editions Eyrolles, Paris 1966.

<sup>6</sup> R. M. ORGAN, *Museums J.* 61 (1961) 54.

<sup>7</sup> R. M. ORGAN, *Application of Science in Examination of Works of Art*, Proceeding of the Seminar, Boston 1965, S. 126.

<sup>2</sup> J. B. PELIKAN, *Archeologické Rozhledy* 10 (1958) 402, 417.

<sup>3</sup> M. KENTTÄMÄ, *Aikakauskirja* 42 (1938).

<sup>4</sup> H. SCHNEIDER und G. EVERS, *Neue Zürcher Zeitung*, Nr. 382 (1954).

müssen vollständig entfernt werden; man nützt dabei das Dissoziationsvermögen dieser Salze in weichem oder destilliertem Wasser aus<sup>8</sup>. Die in Lösung gegangenen Bleiionen werden laufend durch einen stark sauren Kationenaustauscher, in den man die Bleigegegenstände einbettet, absorbiert. Frische Bleioberflächen sind äußerst korrosionsempfindlich. Wenn sie nicht sofort in reiner Luft Bleisuboxyd bilden können oder einen säurefreien Schutzanstrich erhalten, kann das Metall bereits durch saure Ausdünstungen der menschlichen Haut oder eines Holzleimes im Aufbewahrungskasten usw. weiterkorrodieren.

Bei Zinn und seinen Legierungen mit wenig Blei beobachtet man neben der elektrochemischen Korrosion mit Bildung von Zinnsäuren und Zinndioxyd als stabile Korrosionsformen in vereinzelt Fällen die Umwandlung des normalen weißen Zinns in graues, sprödes Zinn<sup>9</sup>. Sie erfolgt nur bei Temperaturen unter 12 bis 13°C und erfolgt am schnellsten bei -28 bis -32°C. Da damit eine Volumenvergrößerung um etwa einen Viertel verbunden ist, geht der innere Zusammenhalt des Metallgefüges bei der Rückverwandlung nach Wiederaufsteigen der Temperatur und entsprechender Volumenabnahme verloren. Die Objekte zerfallen zu Pulver. Als einzige Maßnahme zur Verhinderung dieser Erscheinung, der Zinnpest, bleibt uns die Aufbewahrung bei Temperaturen oberhalb 13°C. Das Verhalten des Zinns, d.h. die Wasserempfindlichkeit seiner Korrosionsprodukte und die Neigung zu allotroper Modifikation, berechtigen zur Annahme, daß nur wenige Zinnsachen den Aufenthalt im Boden überdauern konnten.

<sup>8</sup> R.M.ORGAN, *Museums J.* 53 (1953) 49.

<sup>9</sup> H.J.PLENDERLEITH und R.M.ORGAN, *Studies in Conservation I* (1953) 63.

Autoreferat

## Basler Chemische Gesellschaft

14. Januar 1971

O. KRATKY (Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz, Österreich), *Die Röntgenkleinwinkelstreuung, ein Verfahren zum Studium von kolloiden Systemen und Makromolekülen*

Zunächst wurde ein Überblick aller Verfahren gegeben, die Wesentliches zum Thema beitragen können.

Bei der Röntgenkleinwinkelstreuung darf festgestellt werden, daß sie die Möglichkeit besitzt, den gesamten Bereich der Makromoleküle und Kolloidteilchen – die Welt der vernachlässigten Dimensionen nach WOLFGANG OSTWALD –, zu erfassen; in letzter Zeit konnte sie darüber hinaus zu noch wesentlich größeren und sehr viel kleineren Teilchen vordringen. Als obere Grenze können etwa Dimensionen von 10000 Å genannt werden, womit bereits eine Überschneidung mit den Aussagen des gewöhnlichen Mikroskops erreicht ist, als untere Grenze sind Teilchen mit Molekulargewichten von einigen hundert anzusehen.

In einem kurzen theoretischen Überblick wurde die Bestimmung folgender Charakteristika kolloider Systeme mit der Kleinwinkelstreuung besprochen.

1. Streumassenradius von Teilchen: praktisch identisch mit dem Trägheitsradius der Mechanik.
2. Volumen von Teilchen: die Kombination beider Angaben ergibt bereits einen Anisotropiefaktor.
3. Aus der Form der Streukurve kann unabhängig die Gestalt ermittelt werden. Unter Verwendung der Nebenmaxima läßt sich die Teilchengestalt als dreiachsiger Körper approximieren.
4. Das Kleinwinkelverfahren ist bei gleichzeitiger Messung der Primärintensität eine Methode zur Wägung. Man kann die

Teilchen als Ganzes wägen (bei Polydispersität erhält man das Gewichtsmittel), bei langgestreckten Teilchen läßt sich die Masse pro Längeneinheit, bei flächigen die Masse pro Flächeneinheit bestimmen.

5. Man kann das mittlere Schwankungsquadrat der Elektronendichte messen, woraus z.B. bei bekannter Dichte der beiden Phasen eines zweiphasigen Systems die Volumsanteile folgen (z.B. Bestimmung des kristallinen und amorphen Anteils bei Fasern und allen festen Hochpolymeren).
6. Aus dem Auslauf der Streukurve kann bei zweiphasigen Systemen die innere Oberfläche bestimmt werden.

Es folgte die Besprechung von Anwendungsbeispielen auf verschiedenen Gebieten.

1. Proteinlösungen: Es ist in zunehmendem Maße möglich, über die reine Größen-, Gestalts- und Massenbestimmung hinaus subtilere Aussagen über Wechselwirkungsvorgänge in biologischen Systemen zu machen. Von den angeführten Beispielen sei das Studium über die möglichen Mechanismen der Wechselwirkung des Enzymes Glycerinaldehydphosphatdehydrogenase mit dem Coenzym NAD genannt (unser Institut gemeinsam mit KIRSCHNER und SCHUSTER, Göttingen). Dabei wurde eine gesamte Volumskontraktion von 8% gemessen, die nicht linear mit dem Sättigungsgrad verlief (und quantitativ mit den Ergebnissen kinetischer Messungen von KIRSCHNER und SCHUSTER übereinstimmte), was eindeutig zugunsten des allosterischen Mechanismus spricht. Die Kontraktion bedingt nun einen Rückgang des Quellungsgrades von 0,35 auf 0,26 g Wasser/g Protein und eine Vergrößerung der Anisotropie der etwa zylindrischen Teilchen von 0,6 (Höhe zu Durchmesser) auf 0,56. Weitere besprochene Messungen: Struktur des Enzymsystems der Fettsäuresynthetase (unser Institut gemeinsam mit LYNEN und OESTERHELD, München), Gestalt von Antikörpermolekülen in Lösung (unser Institut gemeinsam mit EDELMAN und GALL, New York) und Wechselwirkung mit einem Antigen, Hämocyanin in Lösung (unser Institut gemeinsam mit I. MORING-CLAESSON, Uppsala) usw.

2. Nukleinsäuren in Lösung: Hervorgehoben wurden Untersuchungen über die Abhängigkeit des Streumassenradius der phenylalaninspezifischen t-RNA von den Gegenionen (unser Institut gemeinsam mit CRAMER und Mitarbeitern, Göttingen).

3. Ein echtes Basler Thema ist das Studium der Fadenmoleküle in Lösung, weil es auf den bekannten Arbeiten von WERNER KUHN aufbaut. Das Röntgenkleinwinkelverfahren vermag als einziges außer der Bestimmung von Gewicht und Streumassenradius den Verknäuelungsgrad direkt zu erfassen (die anderen Verfahren können ihn nur aus Gewicht und Streumassenradius unter Annahme eines Gaußschen Knäuels errechnen); damit hat man aber erstmals die Möglichkeit gewonnen, das Vorliegen eines Gaußschen Knäuels scharf nachzuprüfen. Von den besprochenen Beispielen aus unseren Messungen sei Heparin, Cellulosenitrat und m-Bromstyrol genannt.

4. Ein zweites Thema ist für unseren Arbeitskreis ebenfalls mit der Stadt Basel aufs engste verknüpft: nämlich die Studien von Farbstoffassoziationen in Lösung, weil sie auf eine Zusammenarbeit mit dem Forschungslaboratorium der Firma Ciba zurückgehen. Es wurden drei Farbstoffe besprochen, die Beispiele für verschiedene Assoziationstypen darstellen: Bildung von Blättchen ( $\beta$ -Naphtholorange), von Stäbchen (Chlorantlichtviolett) von geldrollenartigen Assoziaten (Phthalocyanine, was schon SCHEIBE auf Grund spektroskopischer Messungen erkannt hatte). Das kleinste Molekulargewicht, das bei diesen Untersuchungen bestimmt werden konnte, betrug 350. Der Vorzug gegenüber der spektroskopischen Methode ist der, daß die Kleinwinkelstreuung praktisch keine Grenze in Richtung der großen Assoziate kennt, während die spektroskopische Methode über die exakte Bestimmung eines Assoziationsgrades von etwa 4 kaum hinauskommt. Aus der Abhängigkeit des Assoziationsgrades von

Konzentration und Temperatur konnte Mechanismus und Enthalpie des Assoziationsvorganges abgeleitet werden.

5. Den Gegensatz zum eben genannten Grenzfall kleiner Moleküle bildet das Studium von kolloiden Suspensionen anorganischer Stoffe. Als Beispiel wurde  $\text{TiO}_2$  gebracht, das Teilchen von etwa 5000 Å Durchmesser bildet. Die Spannweite des Röntgenkleinwinkelverfahrens beträgt somit hinsichtlich der Masse der erfaßbaren Partikeln 9 bis 10 Größenordnungen.

Weitere Anwendungen wie Studien der übermolekularen Teilchen in festen Hochpolymeren, Ausscheidungen in Gläsern und metallischen Systemen, Studien von anorganischen Ausfällungen werden nur erwähnt. Mehrere Arbeitsgruppen befassen sich mit der Untersuchung der kritischen Phänomene.

Am Schluß wurde eine kurze Beschreibung der in unserem Arbeitskreis entwickelten apparativen Einrichtungen gegeben. Insbesondere wurde auf das Verfahren hingewiesen, nach welchem die Primärintensität gemessen wird, die man zur Massenbestimmung braucht. Um diese schwierige Arbeit nicht bei jeder Messung durchführen zu müssen, ist ein Sekundärstandard (Polyäthylenplättchen) entwickelt worden, der es nun ermöglicht, aus einer Vergleichsmessung des zu studierenden Präparates mit diesem Standard die Primärintensität zu erfahren. Solche Standards werden von uns allen Interessenten auf Wunsch überlassen.

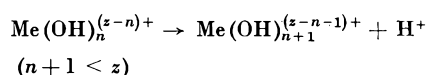
Abschließend wurde auf die großen Verdienste meines früheren Mitarbeiters POROD hingewiesen, der entscheidende Beiträge zur Theorie der Kleinwinkelstreuung geliefert hat. Von den Experimentatoren des Institutes, die an den referierten Messungen beteiligt sind, wurden vor allem I. PILZ, H. LEOPOLD, A. SEKORA, P. ZIPPER, G. PUCHWEIN, H. DURCHSCHLAG und M. HERBST genannt.

Autoreferat

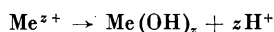
#### 4. Februar 1971

Prof. Dr. H. WENDT (Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Darmstadt), *Kinetik der Bildung und des Zerfalls von Isopolybasen*

Seit den Untersuchungen der SILLÉNSchen Schule ist die Thermodynamik der Hydrolysereaktionen der Metallkationen recht gut bekannt<sup>1</sup>. Danach gibt es neben der stufenweisen Hydrolyse vieler Kationen entsprechend:

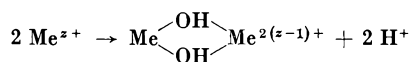


und der schließlichen Ausfällung von Hydroxiden oder Oxidhydraten:

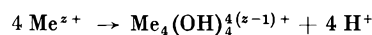


ein breites pH- und Konzentrationsgebiet, in dem stabile lösliche Isopolybasen von definierter Zusammensetzung gebildet werden.

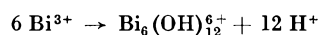
So bilden beispielsweise die Metallionen  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  dimere Isopolybasen:



die Ionen  $\text{Pb}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  tetramere Isopolybasen:



und die Ionen  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Bi}^{3+}$  hexamere Isopolybasen:

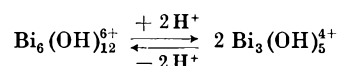


<sup>1</sup> L. G. SILLÉN und A. E. MARTELL, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Chemical Society, London 1964.

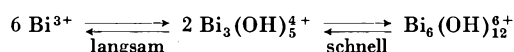
Kinetische Untersuchungen zu diesen Hydrolysereaktionen sind vorläufig nur spärlich, und nur die Kinetik der einfachen stufenweisen Hydrolyse wurden von EYRING jr. ausführlich untersucht<sup>2</sup>.

Mit klassischen Methoden (*stopped flow*) und Relaxationsverfahren wurde die Kinetik des Zerfalls und der Bildung der hexameren Isopolybase des Wismuts, der tetranuklearen Isopolybase des Bleis sowie der dimeren Isopolybasen des  $\text{Fe}^{3+}$ , des  $\text{VO}^{2+}$  und des  $\text{UO}_2^{2+}$  untersucht.

Es kann nachgewiesen werden, daß die hexanukleare Wismutbase unmeßbar schnell in eine trinukleare Base zerfallen kann:



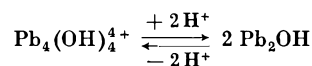
Die Bildung und der Zerfall dieser trinuklearen Base bestimmt ihrerseits die Geschwindigkeit, mit der die hexanukleare Isopolybase sich bildet oder zerfällt:



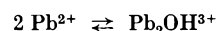
Die Bildungsgeschwindigkeit des Trimeren variiert nach dritter Ordnung bezüglich der Wismut-Ionen-Konzentration.

Es ist anzunehmen, daß die Bildung des Trimeren sich durch Zusammentritt einer dimeren Isopolybase mit einem hydrolysierten Wismut-Ion vollzieht.

Für die Bildung der tetranuklearen Isopolybase des Bleis kann nachgewiesen werden, daß ähnlich wie beim Wismut (Hexameres  $\leftrightarrow$  Trimeres) ein mobiles Gleichgewicht zwischen Tetrameren und Dimeren vorliegt:



und der langsamste Schritt der Bildungsreaktion von  $\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$  in der Kondensationsreaktion des Dimeren liegt:



Während die Ergebnisse der Untersuchungen an der hexanuklearen Wismut-Base und der tetranuklearen Bleibase sich darauf beschränken mußte, die Reaktionswege zu analysieren, gelang es bei der Untersuchung der Bildung der dimeren Isopolybasen des  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{VO}^{2+}$  und  $\text{UO}_2^{2+}$ , auch den Elementarschritt der Kondensationsreaktion zweier Metallkationen zu bestimmen.

Es wird festgestellt, daß die Kondensationsreaktion möglich ist

- durch Zusammentritt zweier hydrolysierten Metallionen,
- durch Zusammentritt eines Metallkations mit einem hydrolysierten Metallkation und
- durch Zusammentritt zweier nicht hydrolysierten Kationen:
  - $2 \text{MeOH}^{(z-1)+} \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_2 \text{Me}^{2(z-1)+}$   
oder  $\text{Me}-\text{O}-\text{Me}^{2(z-1)+}$
  - $\text{MeOH}^{(z-1)+} + \text{Me} \rightarrow \text{MeOHMe}^{(2z-1)+}$
  - $2 \text{Me}^{z+} \rightarrow \text{Me}(\text{OH})_2 \text{Me}^{2z+}$

Es stellt sich heraus, daß die Geschwindigkeit der Reaktion (a) durch die Wasseraustauschgeschwindigkeit der hydrolysierten Metallionen  $\text{MeOH}^{(z-1)+}$  bestimmt wird, während die Geschwindigkeit der Bildungsreaktion (b) durch die Wasseraustauschgeschwindigkeit an den nicht hydrolysierten Metallkationen  $\text{Me}^{z+}$  geregelt wird.

Die Reaktion (c), in der primär eine Wasserbrücke zwischen beiden Kationen ausgebildet wird, ist «verboten» und verläuft im Primärakt um Größenordnungen langsamer als der Wasseraustausch an den Metallkationen  $\text{Me}^{z+}$ .

<sup>2</sup> E. M. EYRING, in *Physical Chemistry and Advanced Treatise* (H. EYRING ed.), Academic Press, 1970, S. 740.

Autoreferat

## Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

19. Januar 1971

R. KAPTEIN (Department of Theoretical Organic Chemistry, University of Leiden, The Netherlands), *Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization during some Thermal and Photochemical Reactions*

The work presented here deals with the effects of emission (*E*) and enhanced absorption (*A*), observed in NMR spectra of reacting systems. CIDNP (Chemically induced dynamic nuclear polarization) in reaction products is indicative of a radical mechanism. During some years after the discovery<sup>1,2</sup> of CIDNP, these effects were ill understood; this situation changed, however, with the advent of radical pair theory<sup>3,4</sup>. Qualitatively this theory can account for almost all published CIDNP spectra and has won general acceptance. It explains the enhanced polarizations in terms of intersystem-crossing in radical pairs, induced by nuclear hyperfine interactions. These interactions are effective at interrational separations, where the singlet-triplet energy difference is comparable to the hyperfine energies. Relative numbers of singlet (*S*) and triplet (*T*) pairs are slightly controlled by nuclear spin states in this way; when product formation occurs preferentially from the *S* state, this results in nuclear polarization in the products (spin-selection). Qualitative predictions of radical pair theory in case of reactions run in high magnetic fields (larger than a few thousand Gauss) can be summarized in two simple rules. The spectra can be described by the signs of two quantities,  $\Gamma_{ne}$  for net effects, *A* or *E*, and  $\Gamma_{me}$  for multiplet effects *E/A* or *A/E* (*E/A*: low field part of multiplet *E*, high field part *A*):

$$\text{Net effects: } \Gamma_{ne} = \mu \varepsilon \Delta g A_i \begin{cases} + : A \\ - : E \end{cases} \quad (1)$$

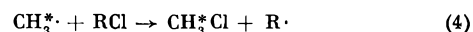
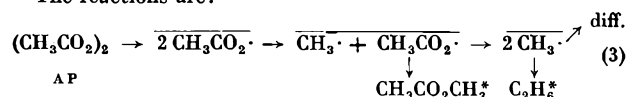
$$\text{Multiplet effects: } \Gamma_{me} = \mu \varepsilon A_i A_j J_{ij} \sigma_{ij} \begin{cases} + : E/A \\ - : A/E \end{cases} \quad (2)$$

It is to be understood that we are observing the spectrum of nucleus *i*, that belonged to radical *a* of the pair *a, b*. This nucleus may be coupled with nucleus *j* with a nuclear spin coupling constant  $J_{ij}$  in the product. Apart from the magnetic quantities  $\Delta g = g_a - g_b$  (*g*-values of the radicals) and  $A_i$  and  $A_j$  (hyperfine coupling constants), which are often known from ESR spectra, the parameters  $\mu$ ,  $\varepsilon$  and  $\sigma_{ij}$  enter with the following signs:

$$\begin{aligned} \mu & \begin{cases} + & \text{in case of a } T, \text{ precursor or} \\ & \text{pair formation by free radical encounters (F),} \\ - & \text{in case of a } S \text{ precursor;} \end{cases} \\ \varepsilon & \begin{cases} + & \text{for recombination product,} \\ - & \text{for «escape» product (e.g. transfer reaction product);} \end{cases} \\ \sigma_{ij} & \begin{cases} + & \text{in case nuclei } i \text{ and } j \text{ belonged to the same radical,} \\ - & \text{in case nuclei } i \text{ and } j \text{ belonged to different radicals.} \end{cases} \end{aligned}$$

To illustrate the use of these rules, the decomposition of acetyl peroxide (AP) and propionyl peroxide (PPO) is discussed. It has been reported previously that CIDNP can be observed during thermal decomposition of AP in hexachloroacetone (RCl) for the following products: methylacetate (*E*), ethane (*E*), pentachlorobutanone (*E*) and methylchloride (*A*).

The reactions are:



The methyl radical has a negative *A*; for the methyl/acetoxyl radical pair  $\Delta g < 0$  because  $g_{\text{methyl}} < g_{\text{acetoxyl}}$ , due to the presence of the oxygen atoms. The pair is formed from ground state (*S*) AP and methylacetate is a recombination product; thus we have  $\Gamma_{ne} = - + + + = -$  so that *E* for methylacetate is predicted and indeed observed. Methylchloride is a transfer reaction product from radicals that escape by diffusion (diff.); hence  $\varepsilon$  is negative, the other parameters remaining the same, giving *A* for this product.

The ethane emission cannot originate from the pair of equivalent methyl radicals ( $\Delta g = 0$ ). We have indications that it is also due to *S*—*T*<sub>0</sub> transitions in the methyl/acetoxyl radical pair:

- the *E* intensity of ethane is linearly proportional to the AP concentration and
- the *E* intensity ratio of ethane and methylacetate is the same in spectra taken at 100, 60 and 15 Mc.

This effect can be understood by noting, that some methyl radical pairs are born in the *T* state because of *S*—*T* transitions in the preceding methyl/acetoxyl pair; thus there is a depletion of *S* state and hence polarization in the product ethane characteristic of the methyl/acetoxyl pair. This might be called a "memory" effect because polarization can be due to all pairs preceding the pair from which the product is actually formed; the <sup>13</sup>C-polarization<sup>6a</sup> of diphenyl in the decomposition of benzoyl peroxide (BPO) and that of ethane, observed<sup>6b</sup> when BPO is decomposed in the presence of methyl iodide could also be attributable to this effect.

Almost pure multiplet effects have been observed<sup>5</sup> for ethylchloride (*A/E*) and butane (*E/A*) during thermolysis of PPO. This is due to spin-selection in a pair of ethyl radicals,  $A(\text{CH}_2) = -22$  G,  $A(\text{CH}_3) = +27$  G. Ethylchloride ( $J_{ij}$  is positive) is an «escape» product and the splittings are due to nuclei that were present in the same radical obviously ( $\sigma_{ij}$  is positive). Thus the second rule gives for ethylchloride  $\Gamma_{me} = - - - + + + = -$  and *A/E* is observed.

The role of precursor multiplicity has been demonstrated<sup>7</sup> clearly in the photolysis of PPO in CCl<sub>4</sub>. It could be shown that direct photolysis proceeds from the excited *S* state of the peroxide; however, in the presence of ketones (e.g. acetophenone, benzophenone, acetone) reversal of the multiplet effects indicated sensitization by *T* state ketones. A remarkable result of our investigations was the fact that, contrary to the ketones, anthracene sensitized the decomposition of PPO (and of BPO) with the excited *S* state.

A study of the photoreactions of aliphatic ketones may serve as a further example of the usefulness of CIDNP in mechanistic photochemistry. It was found that the Norrish type I split into an acyl/alkyl radical pair occurs predominantly from the *T* state in a variety of solvents (e.g. hexane, benzene, CDCl<sub>3</sub>, CFCl<sub>3</sub>). A notable exception is the photolysis of  $\alpha$ -branched ketones in CCl<sub>4</sub>, in which case CIDNP spectra are in accord with formation of an alkyl/trichloromethyl pair from a *S* precursor. The specificity of CCl<sub>4</sub> in this respect indicates that complex formation of excited *S* state ketone which CCl<sub>4</sub> (exciplex) is involved most probably.

<sup>1</sup> J. BARGON, H. FISCHER and H. JOHNSEN, *Z. Naturforsch.* 22a (1967) 1551.

<sup>2</sup> H. R. WARD and R. G. LAWLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 5518.

<sup>3</sup> R. KAPTEIN and L. J. OOSTERHOFF, *Chem. Phys. Letters* 4 (1969) 195, 214.

<sup>4</sup> a) G. L. CLOSS, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 4552. b) G. L. CLOSS and A. D. TRIFUNAC, *ibid.* 92 (1970) 2183.

<sup>5</sup> R. KAPTEIN, *Chem. Phys. Letters* 2 (1968) 261.

<sup>6</sup> a) E. LIPPMAN, T. PEKH, A. L. BUCHACHENKO and S. V. RYKOV, *Chem. Phys. Letters* 5 (1970) 521. b) S. V. RYKOV, A. L. BUCHACHENKO and A. V. KESSENICH, *Spectr. Letters* 3 (1970) 55.

<sup>7</sup> R. KAPTEIN, J. A. DEN HOLLANDER, D. ANTHEUNIS and L. J. OOSTERHOFF, *Chem. Comm.* 1970, 1687.



Although there is currently agreement on the basic principles lying behind CIDNP, there is no *communis opinio* as to the quantitative description of the effects, and many workers in the field have their own pet formalism. We are of the opinion that *S-T* mixing is not restricted to radical pairs held together by solvent molecules (cages) but occurs in freely diffusing pairs; the time-scale for this process is therefore limited by that of «geminate recombination» of these diffusing pairs. A quantitative theory was developed<sup>8</sup> in which random walk diffusion of radical pairs is taken into account. Employing a result of NOYES<sup>9</sup> for the reencounter probability of a pair,

$$f(t) = mt^{-3/2}$$

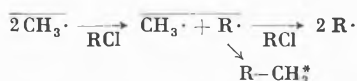
(valid after a few times  $10^{-11}$  sec), where  $m$  is of the order of  $10^{-6}$  sec<sup>1/2</sup>. We give the result for the total probability of recombination of a pair with nuclear spin state  $n$ , formed from a *S* precursor:

$$P_n = \int_0^\infty \lambda |C_{sn}(t)|^2 f(t) dt = \lambda(p - m\sqrt{\pi} a_n^2 \omega^{-3/2}), \quad (5)$$

where  $|C_{sn}(t)|^2$  is the probability that the pair is in the *S* state<sup>3</sup> and  $\lambda$  is the probability of reaction during a singlet encounter,  $p$  is the total reencounter probability

$$p = \int_0^\infty f(t) dt, \quad a_n = \langle S\chi_n | H | T_0\chi_n \rangle \quad \text{and} \quad \omega = (J^2 + a^2)^{1/2},$$

$J$  being the exchange integral. This formalism can account for the large enhancement factors that have been observed (up to 1000). Probably the best hope of obtaining evidence for or against this diffusion model lies in studying the effect of scavengers, because it is in this respect that the predictions of this model differ from those of other schemes. In particular the dependence of both geminate product formation and polarization on  $\sqrt{k[S]}$  ( $k$  is the bimolecular rate constant for scavenging and  $[S]$  is the concentration of scavenger) is typical for this model. The afore mentioned emission of pentachlorobutanone ( $R-CH_3$ ) in the decomposition of  $\Delta P$  must be explained by a subsequent reaction of spin-correlated methyl radicals:



From known rate constants the life-time of the methyl radical is estimated to be of the order of microseconds. The fact that *S*-type polarization is observed for the product of the methyl-pentachloroacetyl radical pair (the fourth subsequent pair!) indicates that spin-correlation effects extend to rather long times and supports the diffusion model, which can account for this observation.

<sup>8</sup> R. KAPTEIN, to be published; cf. F. J. ADRIAN, *J. Chem. Physics* 53 (1970) 3374.

<sup>9</sup> R. M. NOYES, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 5486.

Summarized by the author

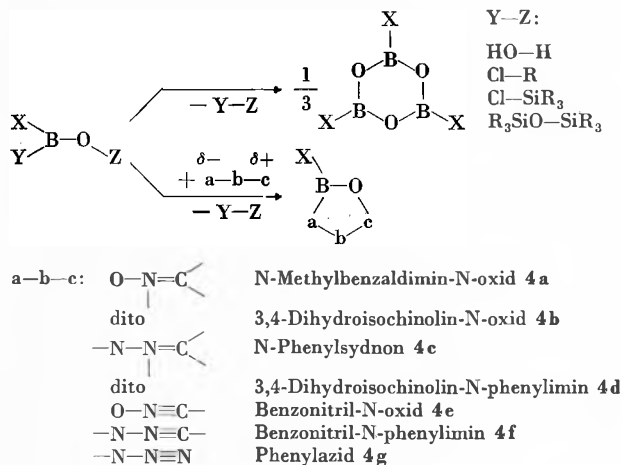
26. Januar 1971

P. I. PAETZOLD (Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Aachen), *Reaktive Zwischenstufen in der Borchemie*

In den kovalent gebauten Borverbindungen ohne Elektronenmangelbindung ist das Boratom entweder tetraedisch oder trigonal-planar koordiniert. Dagegen sind zweifach koordinierte

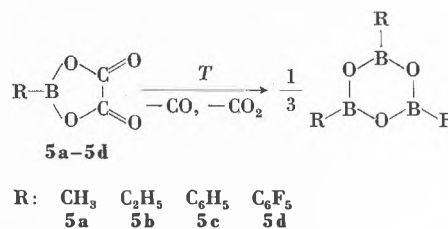
und vermutlich lineare Borverbindungen vom Typ der Boroxide  $X-B=O$  (1), der Borimide  $X-B=NR$  (2) bzw. der Bor-methylenide  $X-B=CR_2$  (3) voraussichtlich instabil bezüglich der Oligomerisierung an der Mehrfachbindung und allenfalls als Zwischenstufen nachweisbar; im Falle von 3 sollten die Additionsverbindungen mit neutralen oder anionischen Basen D des Typs  $XDB=CR_2$  (3') stabiler als die nicht oktetstabilisierten Verbindungen 3 selbst sein.

Tritt bei der zu Boroxolen führenden Abspaltung von YZ aus Oxyboranen  $XYB-OZ$  die Zwischenstufe 1 auf?

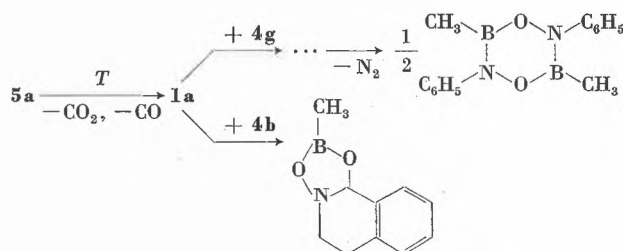


Versucht man 1 abzufangen, indem man es als Dipolarophil mit den 1,3-dipolaren Agenzien a-b-c (4a-4g) zu zyklisieren versucht, so stellt man fest, daß der Zusatz eines Dipols die Abspaltung von YZ beschleunigt; obgleich sich fünfgliedrige Cycloaddukte fassen lassen, ist 1 nicht die der Bildung der Fünfringe und Boroxole gemeinsame Zwischenstufe.

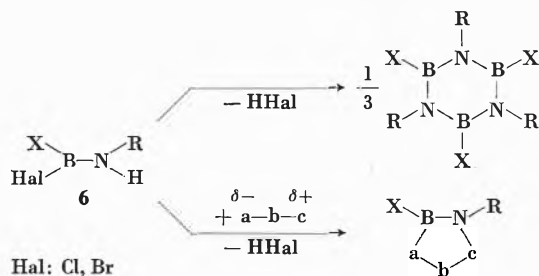
Auch die aus Organyldihalogenboranen  $RBHal_2$  und Oxalsäure zugänglichen 2-Organyl-1,3,2-dioxaborolandione-(4,5) 5a-5d liefern beim thermischen Zerfall Boroxole:



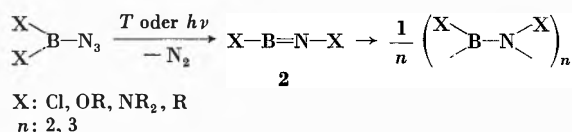
Die Zersetzung von 5a-5d in gelöster Phase gelingt in Gegenwart von 4a-4g nicht, da sich 5a-5d z. B. mit 4b oder 4d zu thermisch und solvolytisch stabilen 1:1-Addukten vereinigt, deren Konstitution nur teilweise bekannt ist. Das relativ flüchtige 5a läßt sich unzersetzt in die Gasphase transportieren und dort thermisch zersetzen. In den gekühlten Vorlagen isoliert man  $(CH_3BO)_3$ ; beschickt man die Vorlage jedoch mit 4b oder 4g, so beobachtet man Reaktionen, die das Auftreten von 1a in der Gasphase beweisen:



Die thermische Abspaltung von  $\text{HHal}$  aus Aminoborane **6** führt zu Borazolen ( $\text{XBNR}$ )<sub>3</sub>, in Gegenwart von **4a–4g** jedoch zu den entsprechenden Fünfringverbindungen:

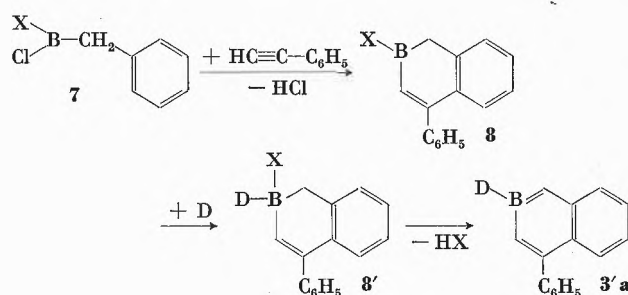


Da die  $\text{HHal}$ -Abspaltung in Gegenwart von **4a–4g** und bei sonst gleichen Bedingungen wesentlich rascher abläuft als die zu Borazolen führende  $\text{HHal}$ -Abspaltung, ist **2** keine Zwischenstufe bei der Fünfringbildung. Dagegen ist das Auftreten von **2** als Zwischenstufe bei der thermischen und photolytischen Borazidumlagerung wahrscheinlich:



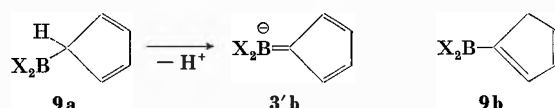
So führt der Zerfall von Diphenylborazid in Gegenwart von **4f** zum erwarteten Cycloaddukt. (Die beim thermischen Borazidzerfall ebenfalls zu diskutierende Zwischenstufe eines Borinitrens  $\text{X}_2\text{B} \text{---} \text{N}$  tritt übrigens nicht auf; vielmehr verlaufen die Abspaltung von  $\text{N}_2$  und die Umlagerung von X synchron<sup>1</sup>.)

Auf der Suche nach **3'** kann man z.B. durch Kondensation von Benzylchlorboranen **7** mit Phenylacetylen zunächst zu Boranaphthalinderivaten **8** gelangen, an die man dann Lewis-Basen D binden kann:



Die zu **3'a** führende  $\text{HX}$ -Abspaltung aus **8'** ließ sich bisher lediglich unter massenspektrometrischen Bedingungen durchführen.

Eine  $\text{CND O-MO}$ -Rechnung läßt eine leichte Abspaltbarkeit des  $\alpha$ -Protons aus Cyclopentadienylboranen **9a** unter Bildung von **3'b** erwarten:



Die Präparation von **9a** aus dem Chlorboran  $\text{X}_2\text{BCl}$  und Natriumcyclopentadienid, die wegen der starken Tendenz von **9a** zur säurekatalysierten Diels-Alder-Dimerisierung auf dem Umweg über Basenaddukte erfolgt, ist jedoch von einer 1,5-sigmatropen H-Verschiebung begleitet; die dabei entstehenden

Cyclopentadienylborane **9b** enthalten keine aciden Protonen, wie sowohl die  $\text{CND O-MO}$ -Rechnung als auch das Experiment lehren.

Autoreferat

## Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

26. Februar 1971

H. NASSENSTEIN (Abteilung für Angewandte Physik der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen), *Interferenz, Beugung und Holographie mit Oberflächenwellen* («Subwellen»)

Optische Subwellen sind elektromagnetische Wellen optischer Frequenzen, die einem Medium durch die Randbedingungen aufgezungen werden. Das bekannteste Beispiel ist die bei der Totalreflexion im dünneren Medium auftretende Welle. Die wichtigsten Eigenschaften optischer Subwellen sind: Wellenlänge und Phasengeschwindigkeit sind kleiner als die einer homogenen Welle gleicher Frequenz; die Amplitude einer solchen Welle nimmt mit zunehmendem Abstand von der Grenzfläche schnell ab, es handelt sich also um «inhomogene» Wellen. – Wir haben in hochauflösenden photographischen Schichten solche Subwellen erzeugt und folgende Interferenzversuche durchgeführt: 1. Interferenz einer Subwelle mit einer homogenen Welle. 2. Interferenz von zwei Subwellen gleicher Frequenz, aber verschiedener Wellenlänge: a) Wenn beide Subwellen die gleiche Fortpflanzungsrichtung haben, erhält man eine grobe, mikroskopisch gut nachweisbare Interferenzstruktur, die – wie die sie erzeugenden Subwellen – auf die unmittelbare Nähe der Grenzfläche beschränkt ist. b) Die Überlagerung von zwei Subwellen entgegengesetzter Fortpflanzungsrichtung führt zu einer «stehenden Subwelle».

Wenn eine der beiden interferierenden Wellen eine kompliziertere Objektwelle ist, liegt der Fall der Holographie mit Subwellen vor. Wir haben gefunden, daß man Hologramme aufnehmen und rekonstruieren kann, bei denen die Objektwelle oder die Referenzwelle oder auch beide Subwellen waren. Solche Hologramme weisen einige interessante Eigenschaften auf: Die informationstragende Struktur ist auch in dicken photoempfindlichen Materialien auf eine sehr dünne Schicht (Größenordnung: Wellenlänge des Lichtes) beschränkt; unter geeigneten Bedingungen kann der vordere Halbraum frei von der rekonstruierenden Welle sein; der Beugungswirkungsgrad bei der Rekonstruktion mit einer Subwelle kann beträchtlich (3- bis 4mal) größer sein als bei der Rekonstruktion mit einer homogenen Welle.

Die Untersuchung des Beugungsverhaltens von Subwellen führte zu besonders interessanten Ergebnissen. Beleuchtet man eine periodische Struktur, z.B. ein Gitter, mit einer Subwelle, so können als gebeugte Wellen sowohl Subwellen wie auch homogene Wellen auftreten. Hieraus ergibt sich eine neue Möglichkeit zur Erhöhung des Auflösungsvermögens in der Mikroskopie. Nach den klassischen Vorstellungen ist ja das Auflösungsvermögen durch die Wellenlänge der abbildenden Strahlung bestimmt. Beleuchtet man ein Objekt mit einer Subwelle, so ist für das erreichbare Auflösungsvermögen die kleinere Wellenlänge der Subwelle maßgebend. – In jüngster Zeit ist es gelungen, auf diese Weise die klassische Auflösungsgrenze zu überschreiten. Die Entwicklung geeigneter Verfahren zur Erzeugung von Subwellen noch kürzerer Wellenlänge erscheint nunmehr besonders interessant.

## Literatur

- 1 H. NASSENSTEIN, Untersuchungen mit optischen Oberflächenwellen, «Subwellen», *Naturwiss.* 57 (1970) 468–73 (zusammenfassender Bericht über die bisherigen Untersuchungen bis März 1970).
- 2 H. NASSENSTEIN, Superresolution by Diffraction of Subwaves, *Optics Comm.* 2 (1970) 5, 231–4 (Experimente zur Überschreitung der klassischen Auflösungsgrenze).

Autoreferat

<sup>1</sup> P. I. PAETZOLD, *Fortschr. chem. Forsch.* 8 (1967) 437.

## Chronik



Prof. Dr. Peter von Tavel zum 60. Geburtstag

Unser Jubilar wurde am 26. März 1911 in Bern, in der Stadt seiner Väter, geboren, wo er die Schulen durchlief und 1930 sein Chemiestudium begann. Schon 1934 stellte er seine Arbeitskraft dem organisch-chemischen Institut, erst als Hilfsassistent, dann als Assistent zur Verfügung und unterstützte von 1935 ab den neuen Institutsleiter, der aus der Schule von STAUDINGER stammte, tatkräftig im Einführen makromolekularer Gesichtspunkte in Unterricht und Forschung. Den Dokortitel erhielt er 1939 für die Untersuchung *Gelbildung bei Lösungen von Cellulosederivaten infolge Veresterung mit Dicarbonsäuren*. Aus seiner Assistentenzeit, die bis 1944 dauerte, stammen Arbeiten aus folgenden zwei weiteren Gebieten. Das eine ist die Bestimmung der Größe und Gestalt von Methylcellulosemolekülen durch kombinierte Messungen der Viskosität und der Sedimentationen in der Ultrazentrifuge. Das andere ist die Entwicklung und theoretische Behandlung von Verfahren zur Gemischerlegung durch vielstufige Dialyse.

Von 1944 bis 1950 wirkte Peter von Tavel als Forschungschemiker bei der Firma Heberlein & Co. in Wattwil, wo er seine Kenntnisse über Cellulosemoleküle u. a. bei der Entwicklung der Helanca-Faser verwerten konnte.

1950 wurde Peter von Tavel wieder an die Universität Bern zurückgerufen und mit der Verwaltung des eben fertig gestellten Theodor-Kocher-Institutes betraut. Diese Institution sollte nach dem Willen des Stifters, unbelastet durch Unterricht, der reinen Forschung dienen. Die mit dem Bau beauftragte Kommission unter der Leitung von Professor A. VON MURALT sah die der Zeit am besten entsprechende Bestimmung des Institutes darin, daß es die neuen, in ihrer Bedeutung eben erkennbaren Methoden der biologischen Grundlagenforschung, wie Ultrazentrifugierung, Elektrophorese, Spektroskopie usw., beherberge und allen interessierten Forschern der Universität Bern zugänglich mache.

Die Verwaltung des Theodor-Kocher-Institutes, in welchem die Proteinforschung an Umfang stetig zunahm und in den heute verschiedene Forscherteams Gastrecht genießen, liegt heute noch in der bewährten Hand von Peter von Tavel. Für seine großen Verdienste bei der Lösung dieser anspruchsvollen Aufgabe hat ihm die Universität Bern 1966 den Theodor-

Kocher-Preis verliehen mit der Laudatio: «Dem ideenreichen Experimentator und Forscher auf dem Gebiet physikochemischer Trennmethode, der das Theodor-Kocher-Institut über viele Jahre vorbildlich betreut hat und der durch seine stete Hilfsbereitschaft die Forschungsarbeit zahlreicher Kollegen förderte.»

Die eigene Forschung wurde neben den vielen Verwaltungsaufgaben unentwegt und erfolgreich betrieben. Es wurden Verfahren zur Feinfraktionierung labiler Proteingemische durch multiplikative Verteilung zwischen flüssigen Phasen entwickelt und hierzu spezielle Zentrifugen konstruiert. In jüngster Zeit erwiesen sich diese Methoden auch als sehr leistungsfähig bei der Analyse der komplexen Molekülgemische, die bei der Mischpolymerisation entstehen.

Als a. o. Professor hält Peter von Tavel Vorlesungen über physikalisch-chemische Methoden der makromolekularen Chemie.

Vielen angehenden und älteren Forschern hat der Jubilar sein reiches Wissen und seine Arbeitskraft selbstlos zur Verfügung gestellt. Durch seine Hilfsbereitschaft und durch seine vorbildliche Offenheit hat er sich einen großen Kreis aufrichtiger Freunde geschaffen.

Sie alle wünschen ihm viele Jahre weiterer erfolgreicher Tätigkeit.  
R. S.

**Prix Galien.** Der «Prix Galien de la Recherche Pharmaceutique», gestiftet von der angesehenen französischen Fachzeitschrift *Pharmacie Mondiale* zur Auszeichnung von Neuheiten auf pharmazeutischem Gebiet, die sich in der Krankenbehandlung von außergewöhnlicher Bedeutung erweisen, wurde für das Jahr 1970 den Firmen CIBA und Lepetit gemeinsam für das Antibiotikum Rifampicin zuerkannt. Ursprünglich 1959 aus einer Kultur der «*Streptomyces mediterranei*» isoliert, wurde das Rifampicin gemeinsam von CIBA und Lepetit entwickelt und der therapeutischen Verwendung zugeführt. Mit dem Rifampicin steht dem Arzt ein gut verträgliches Antibiotikum zur Verfügung, das sich auf einfache Weise durch den Mund applizieren läßt und durch einen neuen Wirkungsmechanismus sowie ein erstaunlich breites Wirkungsspektrum hervorsticht. Seine bakterizide Aktivität erstreckt sich auf grampositive wie auch auf bestimmte gramnegative Erreger; vor allem schließt es den Erreger der Tuberkulose ein. In der Therapie dieser Krankheit eröffnete es völlig neue Perspektiven. Gegenwärtig wird das Medikament, das sich chemisch von allen übrigen Antibiotika unterscheidet, auf seine Wirksamkeit gegen Krebs-, Virus- und Pilzkrankheiten geprüft, wobei sich vielversprechende Ansätze zeigen.

**Röntgenpreis.** In Würzburg wurden erstmals die von der Physikalisch-medizinischen Gesellschaft Würzburg gestifteten Röntgenpreise verliehen. Unter den drei Preisträgern befindet sich der Schweizer Dr. ROLF WIDEROE, Baden, der für seine Entwicklung von Beschleunigern zur Erzeugung von Röntgenstrahlen, die bei der Therapie für Menschen sowie bei der Prüfung von Materialien verwendet werden können, ausgezeichnet wurde. Der Röntgenpreis ist mit je 4000 DM dotiert und wird Wissenschaftlern zuerkannt, die auf dem Gebiet der Medizin, des Gerätebaus und der Astronomie die Entdeckung RÖNTGENS weitergeführt haben.

**Ehrung.** Die Deutsche Gesellschaft für Endokrinologie hat den zum erstenmal verliehenen Marius-Tausk-Preis für hervorragende wissenschaftliche Leistungen auf dem Gebiet der Endokrinologie DIETER SCHOLER, Genf, für seine Arbeit «Methodik der Plasma-Aldosteron-Bestimmung» verliehen.

*Universität Basel.* Für das Wintersemester 1971/72 wurde Prof. Dr. A. MARXER mit einem Gastlehrauftrag für ausgewählte Kapitel der Arzneimittelsynthese betraut.

*Universität Bern.* Zu ordentlichen Professoren *ad personam* wurden befördert: Prof. Dr. EUGÈNE CONSTANT GROB für Chemie pflanzlicher Naturstoffe und ausgewählte Kapitel der dynamischen Biochemie; Prof. Dr. HERMANN SCHALTEGGER für synthetische organische Chemie; Prof. Dr. HANS OESCHGER für Experimentalphysik, insbesondere Radioaktivität; Prof. Dr. THEODOR HÜGI für Geochemie und Petrochemie. – Zu außerordentlichen Professoren *ad personam* wurden ernannt: Prof. Dr. EMILIE JÄGER für experimentelle Mineralogie und Petrographie, insbesondere Isotopenmineralogie; PD Dr. TJERK PETERS für Mineralogie und Petrographie.

*Universität Zürich.* Der Senat wählte für die Amtsdauer 1972/74 Prof. Dr. ALFRED NIGGLI, Ordinarius für Kristallstrukturforschung, zum Rektor der Universität Zürich.

*Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.* Der Bundesrat wählte auf den 1. Juli 1971 Dr. MICHEL YVES ANDRÉ, zur Zeit Forscher am Institut Batelle in Genf, zum ordentlichen Professor für Mathematik, und auf den 1. Juni 1971 ROLAND CHARLES FIVAZ, zur Zeit Dozent an der Universität Montreal (Kanada), zum außerordentlichen Professor für angewandte Physik.

*Hochschule St. Gallen.* Prof. Dr. ing. chem. PAUL FINK wurde auf den 1. April 1971 zum Vorstand der Technologisch-naturwissenschaftlichen Abteilung gewählt.

*Linus Pauling 70jährig.* Am 28. Februar 1971 feierte Prof. Ph.D. Dres. h.c. LINUS PAULING, Professor für Chemie an der

Stanford-Universität, Stanford (Kalifornien, USA), Inhaber des Chemie-Nobelpreises 1954 und des Friedens-Nobelpreises 1962, seinen 70. Geburtstag. PAULING ist wohl einer der bekanntesten heute lebenden Chemiker, wozu besonders seine grundlegenden Untersuchungen über die chemische Bindung und über die Konformation der Proteine ( $\alpha$ -Helix) beigetragen haben.

† *Professor Dr. Paul Huber.* Professor PAUL HUBER, Ordinarius für experimentelle Physik und Vorsteher des physikalischen Instituts der Universität Basel, ist im Alter von 61 Jahren gestorben. Er wirkte u. a. als Präsident der Eidgenössischen Kommission zur Überwachung der Radioaktivität und des von ihm ins Leben gerufenen Alarmausschusses. Er war Vizepräsident des Forschungsrates des Schweizerischen Nationalfonds, Präsident des Schweizerischen Komitees für Physik, Zentralpräsident der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft, Mitglied des Landesverteidigungsrates und der Eidgenössischen Kommission für Atomenergie sowie Präsident der Kommission für Kernphysik der Internationalen Union für Reine und Angewandte Physik. Neben diesen zahlreichen Verpflichtungen leistete PAUL HUBER bedeutende Beiträge auf dem Gebiete der kernphysikalischen Forschung.

† *Carl A. Staehelin.* Im 72. Lebensjahr ist in Basel CARL A. STAEHELIN, von 1948 bis 1965 Direktor und Mitglied des geschäftsleitenden Ausschusses des Farbstoff-Departementes der J. R. Geigy AG, gestorben. CARL STAEHELIN präsiidierte außerdem die Tochtergesellschaften der Firma in Barcelona und Mexiko. Mehrere Jahre lang wirkte er als Präsident der British-Swiss Chamber of Commerce sowie der Lateinamerikanischen Handelskammer in der Schweiz.

## Informationen

*55. Schweizer Mustermesse.* Vom 17. bis 27. April 1971 findet in Basel die 55. Schweizer Mustermesse statt. Die damit verbundene erste Schweizerische Erfinderschau verspricht eine ganz besondere Attraktion zu werden. Die Anmeldungen waren so zahlreich, daß der ursprünglich vorgesehene Platz nicht ausreichte. Durch Umdispositionen konnte nunmehr Halle 7 für die Erfinderschau freigegeben werden. Einzelne Nachmeldungen könnten dadurch eventuell noch berücksichtigt werden. Interessenten erhalten Auskunft beim Erfinderverband der Schweiz, Postfach, 8026 Zürich, oder beim Initianten, PAUL VON ARX, Fabrikant, Sissach.

*Datumänderung der UDSSR-Ausstellung in Basel.* Die in *Chimia* 25 (1971) 33 (Messekalender der Schweizer Mustermesse) angekündigte Exportgüter-Ausstellung der UDSSR ist neu auf den 3. bis 23. Juni 1971 festgelegt worden (anstatt 10. bis 30. Juni 1971).

*Hauptversammlung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde.* Erstmals seit ihrem Bestehen führt die Deutsche Gesellschaft für Metallkunde ihre Hauptversammlung in der Schweiz durch. Veranlassung dazu gibt die enge Verbindung der Mitglieder zu den metallkundlich interessierten Fachleuten der Schweizer Hochschulen und Industrie. Die Tagung findet vom 1. bis 4. Juni 1971 im Palais des Beaulieu in Lausanne statt. Gleichzeitig wird dort eine Ausstellung der Schweizer Industrie über Werkstoffe und Werkstoffprüfungen gezeigt. Das Vortragsprogramm ist unter Mitwirkung einiger Mitglieder aus der Schweiz auf besondere Schwerpunkte abgestellt worden, auf die sich heute die metallkundliche Forschung bevorzugt ausgerichtet hat. Ein umfangreiches Besichtigungsprogramm ermöglicht, wichtige Firmen und Institute kennenzulernen. Wer das im April erscheinende ausführliche Programm erhalten möchte, kann es anfordern bei der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, An der Altteburger Mühle 12, D-5 Köln 51 (BRD).

*Abwasserbiologischer Herbstkurs.* Der Abwasserbiologische Herbstkurs an der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt München vom 4. bis 8. Oktober 1971 unter der Leitung von Prof. Dr. H. LIEBMANN befaßt sich mit dem Thema «Abbau und Elimination in Wasser und Abwasser». Anfragen und Anmeldungen sind zu richten an Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayerische Biologische Versuchsanstalt, Demoll-Hofer-Institut, Kaulbachstraße 37, D-8 München 22.

*Euchem-Konferenz über organische Elektrochemie.* Vom 6. bis 12. Juni 1971 findet in Ronneby Brunn (Schweden) eine Euchem-Konferenz über organische Elektrochemie statt. Auskunft erteilt Dr. L. EBERSON, Organic Chemistry 1, Chemical Center, Box 740, S-220 07 Lund (Schweden).

*International Summer School on Crystal Growth 1971.* Unter der Schirmherrschaft der Internationalen Union für Kristallographie findet vom 21. Juni bis 2. Juli 1971 in Leiden (Niederlande) eine «International Summer School on Crystal Growth» statt. Auskunft erteilt International Summer School on Crystal Growth, c/o Geologisch en Mineralogisch Instituut der Rijks-Universität, Garenmarkt 1 B, Leiden (Niederlande).

*8. Internationaler Aerosol-Kongreß.* Das vorläufige Programm für diese Veranstaltung, die vom 12. bis 14. Oktober 1971 in Amsterdam durchgeführt wird, ist erschienen und kann angefordert werden bei Organisatie Bureau Amsterdam N.V., Europaplein 12, Postbus 7205, Amsterdam (Niederlande).

*V. Internationaler Vakuumkongreß.* Die Internationale Union für Forschung, Technik und Anwendung des Vakuums (IUFATV) veranstaltet vom 11. bis 15. Oktober 1971 in Boston (Mass., USA), den V. Internationalen Vakuumkongreß. Das Thema lautet: Fortschritte im Bereich der Vakuumwissenschaft und -technik, insbesondere der Dünnschichtforschung und der Vakuummetallurgie. Für Auskunft und Anmeldung (für Vortragende bis zum Mai 1971) wende man sich an NANCY

HAMMOND, Executive Secretary, American Vacuum Society, 335 East 45th Street, New York (N.Y. 10017, USA).

*Internationale Tagung über Grenzflächenprobleme in der Festkörperphysik.* In Verbindung mit dem oben genannten Vakuumkongreß veranstaltet die Internationale Union für Forschung, Technik und Anwendung des Vakuums vom 11. bis 15. Oktober auch eine Tagung über Grenzflächenprobleme in der Festkörperphysik. Sie findet ebenfalls in Boston (Mass., USA) statt. Auskunft erteilt Dr. T.E. MADEY, Secretary, International Conference on Solid Surfaces, Surface Chemistry Section, Institute for Materials Research, National Bureau of Standards, Washington (D.C. 20234, USA).

*8. Kongreß der Internationalen Föderation textilchemischer und coloristischer Vereine.* Dieser Kongreß findet vom 30. Mai bis 2. Juni 1972 in München statt. Für Auskunft wende man sich an den Schweizerischen Verein der Chemiker-Coloristen, Sekretariat, Postfach 1055, 4002 Basel.

*5th European Symposium on Chemical Reaction Engineering.* Die Europäische Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen, die American Chemical Society und das American Institute of Chemical Engineers veranstalten vom 2. bis 4. Mai 1972 in Amsterdam (Niederlande) das 5th European Symposium on Chemical Reaction Engineering. Auskunft und Anmeldung: Editorial Secretary, Dr. J.M.H. FORTUIN, Central Laboratory DSM, P.O. Box 18, Geleen (Niederlande).

*VI. Internationaler Photobiologie-Kongreß.* Vom 21. bis 25. August 1972 findet an der Ruhr-Universität in Bochum der VI. Internationale Photobiologie-Kongreß statt. Anfragen sind zu richten an den Generalsekretär des Kongresses, Prof. Dr. H. TRONNIER, Universitäts-Hautklinik, D-7400 Tübingen.

*Progress in Organic Coatings.* Im Verlag Elsevier Sequoia S.A., Lausanne, wird im Laufe dieses Jahres eine neue internationale Zeitschrift unter dem Namen *Progress in Organic Coatings* herauskommen, die Übersichten und Analysen von Neuentwicklungen und dem gegenwärtigen Stand der Kenntnisse auf diesem Gebiet vermitteln soll. Vorerst erfolgt die Herausgabe der einzelnen Hefte in unregelmäßigen Intervallen, doch sollten bald vier Ausgaben pro Jahr erreicht werden. Die Redaktionsleitung liegt bei Prof. Dr. W. FUNKE, Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Wiederholdstraße 10, D-7 Stuttgart 1. Als Mitarbeiter zeichnen A.R.H. TAWN, Orpington (U.K.), und Mr. FINK-JENSEN, Copenhagen, sowie eine international zusammengesetzte Redaktionskommission. Der Abonnementspreis für den ersten Band beträgt Fr. 131.75. Probenummern und weitere Informationen sind erhältlich beim

Herausgeber, Elsevier Sequoia S.A., P.O. Box 851, 1001 Lausanne.

*Pesticide Biochemistry and Physiology.* Eine neue internationale Zeitschrift mit diesem Titel erscheint ab 1971 im Verlag Academic Press, New York. Herausgeber ist R.D.O'BRIEN, Cornell University, Ithaca (New York). Der Preis für Jahrgang 1971 (4 Hefte) beträgt \$ 30.00 (bei Bestellung für den persönlichen Gebrauch \$15.00).

*Gründung einer «Arbeitsgemeinschaft Umwelt».* Angeregt durch das Symposium über den Schutz unseres Lebensraumes vom 10. bis 12. November 1970 an der ETH in Zürich, haben sich Assistenten und Studenten beider Zürcher Hochschulen zur «Arbeitsgemeinschaft Umwelt» (AGU) zusammengeschlossen. Wichtigstes Anliegen der AGU ist es, wissenschaftliche Erkenntnisse über den Zustand und die Zukunft unserer Umwelt in verständlicher Form einer breiten Öffentlichkeit zugänglich zu machen. Als junge, unabhängige Wissenschaftler wollen die Mitglieder der AGU auf Meinungsbildung, Gesetzgebung und Projektierung bezüglich Umweltfragen einwirken. Den Umweltschutz betrachten sie nicht nur als technisch-naturwissenschaftliches Problem, sondern als tiefgreifendes sozial-ökonomisches Strukturproblem, zu dessen Lösung eine bloße technische Symptombekämpfung nicht genügt, sondern die landläufigen Wertmaßstäbe für den Fortschritt in Frage zu stellen sind. Während der *Studenten-Ring* innerhalb des Hochschulbereichs die interdisziplinäre Forschung fördert, will die AGU das gesicherte Wissen über Umweltfragen nach außen tragen, aufklären und wachrütteln.

*Neues Laboratorium für Entwicklungsbiologie an der ETH Zürich.* Im obersten Stockwerk des naturwissenschaftlichen Gebäudes Sonneggstraße 5 der ETH Zürich ist das neue Laboratorium für Entwicklungsbiologie offiziell eingeweiht worden. Damit hat an der ETH Zürich einer der modernsten Forschungszweige der Biologie Einzug gehalten. Prof. Dr. HEINRICH URSPRUNG, Schüler von Professor ERNST HADORN (Universität Zürich), der als Professor an der John-Hopkins-Universität in Baltimore (USA) tätig war, konnte zurückberufen werden, um die Leitung des neuen Laboratoriums zu übernehmen. Seine Arbeitsgruppe befaßt sich mit dem Problem der genetischen Steuerung der Zelldifferenzierung auf molekularer Basis im Verlaufe der Entwicklung eines Lebewesens. An der Eröffnungsfeier gab Professor ERNST HADORN der Hoffnung Ausdruck, daß durch enge Zusammenarbeit mit dem neuen Laboratorium und den Laboratorien für Biochemie, Molekularbiologie und -physik der ETH in Zürich ein bedeutendes Biologiezentrum entstehen könnte.

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Der Preis im Betrag von 4000 Franken wird anlässlich der Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1972 für eine hervorragende Arbeit auf dem Gebiete der

#### Physikalisch-organischen Chemie

verliehen. Es werden persönliche Bewerbungen wie auch Vorschläge von Drittpersonen berücksichtigt, die bis spätestens 30. September 1971 zusammen mit den entsprechenden veröffentlichten oder unveröffentlichten Arbeiten in zweifacher Ausführung an den Vorsitzenden der begutachtenden Kommission Prof. Dr. W. SIMON, Eidgenössische Technische Hochschule, Laboratorium für Organische Chemie, Universitätstraße 6/8, 8006 Zürich, eingereicht werden. 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. Auskünfte erteilt der Vorsitzende der begutachtenden Kommission.

### Neue Mitglieder

Jürg Bergdorf, dipl. Chem. HTL, Segnesstraße 6, 8048 Zürich  
 Kurt Bernhard, cand. chem., Stämpflistraße 4, 3008 Bern  
 Thomas Binggeli, stud. chem., Grünaustraße 23, 3400 Burgdorf  
 Heinz Brügger, stud. chem., Eifeld, 3752 Wimmis  
 Urs Bürgi, stud. chem., Eystraße 35, 3422 Kirchberg  
 Daniel Burkhardt, stud. chem., Hauptstraße 32, 4563 Gerlafingen  
 Bernhard Buser, stud. chem., Winkelriedstraße 11, 3014 Bern  
 Hugo Jäggi, stud. chem., Neumattstraße 26, 3400 Burgdorf

Christoph Kempf, stud. chem., Wickacker, 3036 Detligen  
 Christoph Liebi, stud. chem., Rebzelg, 3136 Seftigen  
 Peter Strähl, stud. chem., Waldeggstraße 73, 3097 Liebefeld  
 Heinz B. Winzeler, dipl. Ing.-Chem. ETH, Kornweg 12, 8405 Winterthur  
 Dr. Kaspar Zwicky, Ing.-Chem., Wilerstraße 86, 9230 Flawil

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

## Wirtschaft

**Australien.** Die Einfuhr von Heilpflanzen und daraus gewonnenen Präparaten wird von der australischen Regierung ab Februar 1971 unter Kontrolle gestellt. Zu diesem Zweck müssen inskünftig die Importeure die Eigenschaften der Heilpflanzen bzw. der Präparate bei der Verzollung ausführlich darlegen.

**USA.** Die Food and Drug Administration (FDA) hat im November 1970 eine Liste von 369 von ihr entweder als unwirksam eingestuft oder als schädlich bezeichneten Arzneimitteln herausgegeben.

**Brasilien.** Das brasilianische Handelsministerium hat dem Kongress einen Gesetzesvorschlag betreffend die Sicherung der Patentrechte unterbreitet. Das bisherige Departamento Nacional de Propriedade Industrial wird in ein Nationalinstitut umgewandelt.

**Ecuador.** Mit sofortiger Wirkung wurden die Vorschriften für Einfuhrlizenzen für Sendungen im Werte bis zu US-\$ 100.- geändert. Es dürfen in Zukunft nur noch Medikamente und einige andere Waren, deren Wert nicht mehr als US-\$ 100.- betragen, ohne Einfuhrlizenz spedit werden.

### Schweizerische Gesamtausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im Dezember 1970, kumulativ für Januar bis Dezember 1970, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

| Warengruppen                                         | Dezember 1970    | Anteil in % der Gesamtausfuhr | Total Jan. bis Dez. 1970 | Dezember 1969    | Anteil in % der Gesamtausfuhr | Total Jan. bis Dez. 1969 |
|------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 569 056          | 27,2                          | 5 174 186                | 470 970          | 24,3                          | 4 506 395                |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 141 654          | 6,8                           | 1 393 881                | 117 493          | 6,1                           | 1 267 591                |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 106 482          | 5,1                           | 972 153                  | 85 715           | 4,4                           | 825 671                  |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 18 327           | 0,9                           | 162 153                  | 19 679           | 1,0                           | 142 952                  |
| Diverse Metalle                                      | 111 968          | 5,3                           | 1 335 978                | 112 647          | 5,8                           | 1 202 533                |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 48 700           | 2,3                           | 656 711                  | 69 536           | 3,6                           | 709 297                  |
| Uhren                                                | 256 610          | 12,3                          | 2 629 043                | 245 762          | 12,7                          | 2 478 697                |
| Chemische Erzeugnisse                                | 392 623          | 18,7                          | 4 742 693                | 406 609          | 21,0                          | 4 312 122                |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 165 956          | 7,9                           | 1 907 738                | 157 625          | 8,2                           | 1 783 423                |
| Übrige Warengruppen                                  | 282 335          | 13,5                          | 3 165 732                | 248 842          | 12,9                          | 2 780 380                |
| <b>Total</b>                                         | <b>2 093 711</b> | <b>100,0</b>                  | <b>22 140 268</b>        | <b>1 934 878</b> | <b>100,0</b>                  | <b>20 009 061</b>        |
| Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):            | + 8,2            |                               | + 10,6                   | + 23,2           |                               | + 15,3                   |

### Schweizerische Gesamteinfuhr

| Warengruppen                                         | Dezember 1970    | Anteil in % der Gesamteinfuhr | Total Jan. bis Dez. 1970 | Dezember 1969    | Anteil in % der Gesamteinfuhr | Total Jan. bis Dez. 1969 |
|------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 322 036          | 12,7                          | 3 157 665                | 250 783          | 11,6                          | 2 281 104                |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 169 501          | 6,7                           | 1 594 142                | 132 788          | 6,1                           | 1 266 146                |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 67 506           | 2,7                           | 657 053                  | 50 900           | 2,3                           | 525 760                  |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 256 990          | 10,2                          | 2 629 345                | 200 690          | 9,3                           | 2 137 863                |
| Diverse Metalle                                      | 292 334          | 11,5                          | 3 781 328                | 290 997          | 13,4                          | 2 742 735                |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 57 922           | 2,3                           | 802 163                  | 76 048           | 3,5                           | 790 488                  |
| Uhren                                                | 15 963           | 0,6                           | 177 159                  | 12 967           | 0,6                           | 138 239                  |
| Chemische Erzeugnisse                                | 258 833          | 10,2                          | 3 062 204                | 230 891          | 10,6                          | 2 572 840                |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 192 417          | 7,6                           | 2 365 664                | 168 561          | 7,8                           | 2 112 288                |
| Übrige Warengruppen                                  | 898 308          | 35,5                          | 9 646 754                | 753 946          | 34,8                          | 8 166 898                |
| <b>Total</b>                                         | <b>2 531 810</b> | <b>100,0</b>                  | <b>27 873 477</b>        | <b>2 168 571</b> | <b>100,0</b>                  | <b>22 734 361</b>        |
| Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):            | + 16,7           |                               | + 22,6                   | + 25,5           |                               | + 17,0                   |

## Schweizerische chemische Industrie

## Export/Import

Die schweizerische Chemische Industrie hatte im Monat Dezember 1970, verglichen mit Dezember des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

| Warenbezeichnung                                                                                                                                                                                   | Kapitel | Export        |                          | Import        |                          | Dez. 1969     |                          | Dez. 1970     |                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------|--------------------------|---------------|--------------------------|---------------|--------------------------|---------------|--------------------------|
|                                                                                                                                                                                                    |         | Dez. 1970     | Total Jan. bis Dez. 1970 | Dez. 1969     | Total Jan. bis Dez. 1969 | Dez. 1970     | Total Jan. bis Dez. 1970 | Dez. 1969     | Total Jan. bis Dez. 1969 |
| Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen                                   |         |               |                          |               |                          |               |                          |               |                          |
| Organische chemische Erzeugnisse                                                                                                                                                                   | 28      | 5317          | 64580                    | 5794          | 75145                    | 24291         | 271281                   | 21639         | 236606                   |
| Pharmazeutische Erzeugnisse                                                                                                                                                                        | 29      | 143292        | 1663660                  | 165863        | 1492324                  | 93082         | 1079572                  | 76948         | 835834                   |
| Chemische Düngemittel                                                                                                                                                                              | 30      | 76625         | 907162                   | 74194         | 858111                   | 14219         | 199991                   | 16295         | 169572                   |
| Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kite; Tinten                                                                     | 31a     | 40            | 465                      | 65            | 1385                     | 4441          | 56548                    | 3554          | 52756                    |
| Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel                                                                                                                      | 32      | 88493         | 987785                   | 78327         | 873634                   | 22520         | 235036                   | 17531         | 185761                   |
| Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs | 33      | 18088         | 213361                   | 16260         | 191977                   | 9823          | 114780                   | 8539          | 95621                    |
| Eiweiß-Stoffe und Klebstoffe                                                                                                                                                                       | 34      | 8317          | 106474                   | 8189          | 105846                   | 7339          | 79292                    | 6610          | 72845                    |
| Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen, leicht entzündliche Stoffe                                                                                       | 35      | 1039          | 10661                    | 834           | 9631                     | 2235          | 31096                    | 2402          | 27240                    |
| Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke                                                                                                                                                   | 36b     | 367           | 6886                     | 504           | 5494                     | 830           | 8519                     | 403           | 19035                    |
| Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie                                                                                                                                                  | 37c     | 106           | 1175                     | 100           | 798                      | 703           | 10589                    | 788           | 9350                     |
| Kunststoffe, Celluloseäther und -ester                                                                                                                                                             | 38      | 23997         | 444419                   | 31635         | 395246                   | 13443         | 179735                   | 12111         | 153332                   |
| Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung                                                                                                                                                | 39d     | 21548         | 271156                   | 19950         | 245161                   | 42637         | 560591                   | 42438         | 491929                   |
|                                                                                                                                                                                                    | div. e  | 5394          | 64909                    | 4894          | 57370                    | 23270         | 235174                   | 21633         | 222959                   |
| <b>Total</b>                                                                                                                                                                                       |         | <b>392623</b> | <b>4742693</b>           | <b>406609</b> | <b>4312122</b>           | <b>258833</b> | <b>3062204</b>           | <b>230891</b> | <b>2572840</b>           |
| Zuwachstate gegenüber dem Vorjahr in %:                                                                                                                                                            |         | — 3,4         | + 10,0                   | + 45,3        | + 21,3                   | + 12,1        | + 19,0                   | + 21,0        | + 19,0                   |

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.

Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Bücherbesprechungen

100 000 Jahre Leder. Von G. A. BRAVO und J. TRUPKE. Wissenschaft und Kultur, Band 24. 391 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1970. Gebunden Fr. 58.–. – Die in Fachkreisen bekannten Autoren Prof. Dr. G. A. BRAVO von der Universität Turin und dipl. Ing. chem. JULIANA TRUPKE vom Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München, behandeln vorerst den mikroskopischen und submikroskopischen Bau der tierischen Haut und das Wesen des Gerbprozesses, womit sie die notwendige Voraussetzung für das Verständnis der gerbereichemischen Aspekte der kulturhistorischen Kapitel der Monographie schaffen. In diesen wird zunächst der Verwendung von Haut und Leder in prähistorischer Zeit nachgegangen, worauf die Bedeutung beider Materialien bei den altorientalischen Völkern des Nahen Ostens sowie Indiens, Chinas und Japans beschrieben wird. Es folgen Kapitel über Haut und Leder im täglichen Leben und in der Kunst der Griechen, Etrusker, Römer und der Völker Nordeuropas, Nord- und Südamerikas. Etwas eingehender wird hierauf die Geschichte der Lederherstellung in Europa behandelt, indem die Entwicklung vom Gerberhandwerk zur heutigen modernen Lederindustrie dargestellt wird. Das letzte Kapitel ist der Bedeutung des Leders in Religion und Kunst gewidmet. – Die Monographie ist

mit einem ausführlichen Literaturverzeichnis dokumentiert, hervorragend illustriert und drucktechnisch ausgezeichnet. Sie ist nicht nur eine wertvolle Geschichte des Werkstoffes Leder, womit sie sich vor allem an Fachleute der Lederbranche wendet, sondern eine ebenso wertvolle kulturwissenschaftliche Studie, die ihre Leser in allen jenen Kreisen finden sollte, die sich für die Evolution der menschlichen Gesellschaft interessieren.

W. Weber

D'ANS-LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band III: Eigenschaften von Atomen und Molekeln. Herausgegeben von K. SCHÄFFER und C. SYNOWIETZ. 3., völlig neu bearbeitete Auflage. VIII + 670 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Gebunden DM 48.–. – Der im vorliegenden Band enthaltene Teil über Physik und Chemie der Atome und Molekeln ist gegenüber der letzten Auflage stark erweitert und völlig neu geschrieben worden. Das Buch wurde in sechs Abschnitte eingeteilt, deren erster einen Überblick über die Atomkerne und deren wesentliche Eigenschaften sowie über die wichtigsten Kernreaktionen gibt. Im zweiten Abschnitt folgen ausführliche Angaben über Atom- und Molekelspektren und über die aus diesen zu gewinnenden molekularen Daten. Neben IR- und Raman-Spektren werden auch Mikrowellen-, Bandenspektren usw. ausführlich erläutert.



tert. Die Abschnitte 3 und 4 enthalten weitere, auch für makroskopische Eigenschaften direkt bedeutsame Größen, wie Ionenradien, Ionisierungsspannungen, Wirkungsquerschnitte, Polarisierbarkeiten und Dipolmomente der Atome und Molekeln. Im Abschnitt 5 wird zunächst der nach den Statistiken maßgebende, von der Temperatur abhängende Zusammenhang zwischen molekularen und direkt beobachteten makroskopischen Eigenschaften behandelt. Am Schluß folgt eine reich illustrierte Tabelle über kristallographische Gitterstrukturen. Der letzte Abschnitt enthält eine ausführliche Tabelle der Spektrallinien für analytische Zwecke. – Die meisten Tabellen werden durch grundsätzliche Erörterungen, welche an die wichtigsten theoretischen Zusammenhänge erinnern, eingeleitet. – Elemente und anorganische Verbindungen werden alphabetisch nach den chemischen Symbolen eingeordnet, organische Verbindungen nach dem Hill'schen System. Für die Atomspektren wurde eine andere Anordnung getroffen; ihre Zurückführung auf das normale Ordnungssystem wird durch eine Tabelle am Schluß des Bandes erleichtert. *H. Arm*

*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. – Nachdem man die Wichtigkeit der Konstanzhaltung der ionalen Stärke erkannt hatte, war um 1940 die Zeit reif zur Entwicklung der Methoden, welche die Aufklärung komplizierter Ionengleichgewichte erlaubten. Mit diesen sind seitdem von Tausenden von Metallkomplexen die Stabilitätskonstanten ermittelt worden. Zum Verständnis der Thermodynamik der Komplexbildung benötigt man aber nicht nur  $\Delta G$ , sondern auch die Reaktionsenthalpie. Zuverlässige Werte können nur kalorimetrisch erhalten werden, und solche Messungen wurden erst nach Entwicklung der Thermistoren möglich, d.h. etwa seit zehn Jahren. Das vorliegende Buch zeigt, welch beeindruckende Fülle von Information inzwischen gesammelt worden ist. – Es handelt sich um eine Zusammenstellung der thermodynamischen Daten ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ) einer großen Zahl von Komplexbildungsreaktionen in Lösung in Form vieler Tabellen, deren Inhalt im Text kurz beschrieben wird, um Merkmale und Regelmäßigkeiten hervorzuheben. In der etwa 20 Seiten umfassenden Einleitung werden die theoretischen Prinzipien erläutert, welche zum Verständnis des experimentellen Zahlenmaterials dienen sollen. Die statistische Behandlung der Thermodynamik von Ionenreaktionen, die sich in einem polaren Lösungsmittel abspielen, ist aber noch in einem höchst unbefriedigenden Zustand, so daß Voraussetzungen und Interpretationen der Daten meistens schwierig sind. Gerade deshalb wird jeder, der in diesem Gebiet tätig ist, diese Sammlung begrüßen. Die Autoren haben große Vollständigkeit erreicht, und der Referent hat nur einen einzigen Fehler entdeckt (S. 385 wird für Dipicolinsäure die Strukturformel von  $\alpha$ -Dipyridyldicarbonsäure angegeben). Biologisch wichtige Systeme betreffen die Komplexbildung des Eisens in Myoglobin und Hämoglobin (S. 209). In einigen Fällen kann man über die Bildungsenthalpien der festen Komplexsalze zu den thermodynamischen Daten der Komplexbildung in der Gasphase gelangen (S. 233–250). *G. Schwarzenbach*

*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,-. – Die vorliegende dritte Auflage ist größtenteils unverändert, enthält aber neben einigen unwesentlichen Änderungen und Erweiterungen die völlig neuen und vor allem für den analytisch Interessierten wertvollen Abschnitte: radiochemische und thermische Analysemethoden und Titration in nichtwässrigen Systemen. Das Kapitel Grundlagen der quantitativen Analysemethoden ist ferner ergänzt durch eine ausführliche Beschreibung der Hochfrequenztitration, und das Kapitel optische Methoden enthält die neuen Abschnitte: kolorimetrische Praxis, Fluorimetrie, Flammenphotometrie und Atomabsorption. Was die theoretischen Kapitel des Lehrbuchs, insbesondere die Abschnitte über Atomstruktur, Molekülbau und chemische Bindung, betrifft, ist festzustellen, daß die in einer früheren Besprechung der ersten Auflage erwähnten Mängel dauerlicherweise nicht behoben worden sind. Der Text ist uneinheitlich, einerseits zu abstrakt für den Anfänger, dem naturgemäß die quantenchemischen Begriffe Schwierigkeiten bereiten und für den man sich eine anschaulichere Darstellung gewünscht hätte, andererseits aber wiederum unpräzise und verwirrend. So ist z.B., um nur ein Beispiel einer den Studenten irreführenden Formulierung zu erwähnen, Hybridisierung nicht «eine weit verbreitete Erscheinung», die die Molekülstruktur bestimmt. Befremdend ist auch das Bestreben der Autoren, den Begriff des Orbitals bei der Einführung in die quantentheoretischen Grundlagen strikte zu vermeiden. Inkonssequenterweise schleicht er sich dann aber doch im analytischen Teil in völlig

nebensächlichem Zusammenhang in den Text ein. – Trotz dieser mehr die theoretischen Aspekte betreffenden Mängel bleibt das Buch ein nützliches und umfassendes Nachschlagewerk für Kandidaten einer praktisch orientierten Chemieausbildung. *S. Fallab*

*The Chemistry of Synthetic Dyes.* Vol. III. Herausgeber: K. VENKATARAMAN. XX + 485 Seiten. Academic Press, New York/London 1970. Gebunden \$ 27.50. – Während VENKATARAMAN 1952 erschienene zweibändige Monographie den Wissensstand bis etwa 1950 wiedergibt, fehlte bisher eine entsprechend kompetente Darstellung der vielfältigen Entwicklung und theoretischen Fortschritte der letzten zwanzig Jahre. Mit dem vorliegenden Band, dem bald weitere Bände folgen sollen, wurde der erfolgversprechende Weg eingeschlagen, namhafte Autoren die Entwicklungen auf ihren Spezialgebieten ergänzend abhandeln zu lassen. – In einem einleitenden Kapitel gibt VENKATARAMAN einen Überblick über den zur Diskussion stehenden Themenkreis. Ein Kapitel «Rohstoffe» (G. KOLLIN und M. ZANDER) befaßt sich mit Erdöl und Steinkohlenteer als Quellen der für die Farbstoffsynthese benötigten Aromaten; das Kapitel «Zwischenprodukte» (N. N. VOROZHTSOV jr.) umfaßt neben Synthese und Technologie auch kinetische Daten und die Diskussion der Reaktionsmechanismen. Im Kapitel «Farbe und Elektronenzustände organischer Moleküle» unterrichtet S. F. MASON über neue theoretische Fortschritte, wobei den MO-Verfahren breiter Raum eingeräumt wurde. Mechanismen der Diazotierungs- und Kupplungsreaktion und neue Synthesemöglichkeiten werden im Kapitel «Diazotierung und Kupplung» (J. M. TEDDER) diskutiert. Es folgen zwei ausgezeichnete Beiträge über die jüngsten Entwicklungen auf den Gebieten der Azo- (C. V. STEAD) und Metallkomplexfarbstoffe (R. PRICE). – Lag während der letzten beiden Jahrzehnte ein Schwerpunkt industrieller Forschung auf der Entwicklung von Dispersionsfarbstoffen für neue synthetische Fasermaterialien (J. M. STRALEY in Kapitel VIII), so scheint es bedauerlich, daß ein zweiter Schwerpunkt (Reaktivfarbstoffe) erst in einem Kapitel des VI. Bandes Berücksichtigung finden soll. – Alle Kapitel enthalten umfangreiche Literaturzitate einschließlich der Patentliteratur. – Es ist vorauszusehen, daß die mit dem vorliegenden Band begründete Reihe von Ergänzungsbänden eine ebenso starke Verbreitung wie VENKATARAMAN'S Standardwerk finden wird. *D. Schelz*

*Die Antibiotika, Band III: Die kleinen Antibiotika.* Von R. BRUNNER und G. MACHEK. VI + 796 Seiten. Verlag Carl, Nürnberg 1970. Gebunden DM 118,-. – Acht Jahre nach Erscheinen des ersten Bandes dieses Antibiotika-Handbuchs, wurde das Werk nun mit dem dritten Band abgeschlossen. Er hat die sogenannten «kleinen», d.h. die wenig oder nicht therapeutisch verwendeten Antibiotika zum Inhalt. Sie wurden, aufgrund der meist unbekannten Struktur, Wirkungsart usw., vernünftigerweise einfach alphabetisch aneinandergereiht. – Naturgemäß ist die Behandlung des Stoffes wesentlich summarischer als in den ersten beiden Bänden. Allerdings werden auch die beiden wichtigen Antibiotika Cephalosporin und Rifamycin in dieser recht großzügigen Weise abgehandelt. Obwohl von den Autoren als «mittlere Antibiotika», die nur aus Zeitgründen im 3. Band besprochen werden, bezeichnet, entspricht die Würdigung leider nicht der, die die Antibiotika des 2. Bandes erfuhren. Vielleicht hätte bei diesen beiden «neuen» Antibiotika die erfaßte Literatur doch über das Jahr 1967 hinausreichen dürfen. Dann wäre sicher auch klargestellt worden, daß Rifamycin B gegenüber der lebenden Bakterienzelle praktisch inaktiv ist und daß seine «antibakterielle Aktivität» einem oder mehreren der bei der Testung entstehenden Umwandlungsprodukte O, S, SV zuzuschreiben ist. – Es soll mit diesen Hinweisen jedoch keinesfalls der Wert des Buches geschmälert werden; denn der an neuen Antibiotika interessierte Leser wird sich immer an die jüngste Spezialliteratur halten müssen. Das Bemühen der Verfasser, auch ein Handbuch aktuell zu gestalten, kommt in dem dem 3. Band angefügten Kapitel «Resistenzprobleme in neuer Sicht» zum Ausdruck. Hier werden die Probleme der F- und R-Faktoren anhand der Literatur bis 1968 diskutiert. – Beinahe selbstverständlich ist auch für den 3. Band wieder die ausführliche Zitierung der Literatur einschließlich Patentliteratur. Als umfassendes und trotzdem auch einer schnellen Orientierung dienendes Werk dürfte dem mit viel Sorgfalt und Sachkenntnis zusammengestellten Antibiotika-Handbuch eine weite Verbreitung unter allen auf dem Antibiotikagebiet Schaffenden gesichert sein. *J. Gruner*

*Progress in Phytochemistry*, Vol. 2. Herausgegeben von L. REINHOLD und Y. LIWSCHITZ. X + 512 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 200 s. – Dieser zweite Band der 1968 eröffneten Reihe stellt erneut eine Sammlung von zusammenfassenden Artikeln über aktuelle Probleme aus der Pflanzenchemie dar. Bei allen acht Beiträgen haben sich die Autoren bemüht, nicht



nur die neuesten Ergebnisse, sondern auch die ältere Literatur und die Grundlagen des behandelten Gebietes darzulegen. Für den Fachmann stellen die in zahlreichen Tabellen und Schemata zusammengestellten Ergebnisse eine reichhaltige Fundgrube dar. Der Band enthält folgende Arbeiten: Chemistry and Biochemistry of Pollens (M. BARBIER, Frankreich); The C<sub>4</sub>-Dicarboxylic Acid Pathway of Photosynthesis (M. D. HATCH und C. R. SLACK, Australien); The Structure and Function of Fraction-I Protein (T. AKAZAWA, Japan); Some Relations Between Plants, Insects and Their Isoprenoids (V. HEROUT, Tschechoslowakei); The Non-Protein Amino Acids of Plants (L. FOWDEN, England); The Nature, Distribution, Function and Biosynthesis of Prenyl Phytoquinones and Related Compounds (J. C. WALLWORK und F. L. CRANE, USA); The Biosynthesis, Physiological Effects, and Mode of Action of Ethylene (L. W. MAPSON und A. C. HULME, England); The Chemistry and Biochemistry of the Limnoids and Quassinoids (J. D. CONNOLLY, K. H. OVERTON und J. POLONSKY, Schottland und Frankreich). Die Autoren versuchen in ihren Beiträgen sowohl die deskriptiven wie auch die dynamischen Aspekte ihres Gebietes zu beleuchten. Trotzdem spricht notgedrungen je nach Thema und Interesse des Verfassers der eine Artikel mehr den Naturstoffchemiker und den Taxonomen, der andere eher den Biochemiker und Pflanzenphysiologen an. Dadurch, und weil die Beiträge inhaltlich in keinem Zusammenhang zueinander stehen, wirkt der Band sehr vielseitig und wenig abgerundet, so daß man gespannt den Fortsetzungsband erwartet. Ein umfangreiches Autoren- und Sachregister erleichtert Literaturrecherchen. Trotz der vielen bereits bestehenden und die Biowissenschaften betreffenden jährlichen Review-Folgen kann diese Reihe sicher eine Lücke in der Fachliteratur schließen, wenn es den Herausgebern gelingt, alle namhaften phytochemischen Übersichtsartikel zu sammeln.

A. Boschetti

*Selective Organic Transformations*, Vol. 1. Herausgegeben von B. S. THYAGARAJAN. 400 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 190 s. – Synthesemethoden, die spezifisch verlaufen, sei es, daß nur eine bestimmte Gruppierung in einem Molekül in Reaktion tritt oder der stereochemische Verlauf definiert ist, sind bei jeder zielgerichteten Synthese von hervorragender Bedeutung. Dieser erste Band einer in Aussicht genommenen Reihe konzentriert sich auf die referierende Zusammenfassung von Reaktionen, die diesen Anforderungen genügen. Unter den von verschiedenen Autoren verfaßten acht Kapiteln befassen sich deren sechs mit stereospezifischen Synthesen (Asymmetrische Induktion bei Hydrid-Reduktionen; Sterische Selektivität von Additionsreaktionen an Carbene und Olefine; Stereoselektivität bei der Quaternisierung von tertiären Aminen, Nukleophile Additionsreaktionen an Acetylene; Selektivität von Additionsreaktionen an Allene, Asymmetrischer Verlauf von Eliminierungsreaktionen). Die restlichen zwei Kapitel behandeln den Verlauf des Zerfalls von 1<sup>2</sup>-1,2,3-Triazolinen und die Methode der selektiven Oxydation mit SeO<sub>2</sub>. Zusammenfassungen dieser Art über die erwähnten Reaktionstypen, behandelt vom Aspekt der präparativen organischen Chemie, sind neu und bedeuten eine Bereicherung der referierenden Literatur.

O. Schindler

*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. – Im vorliegenden Werk sind 120 aus der Praxis genommene Aufgaben so gestellt, daß zu ihrer Lösung vorwiegend die Kernresonanzspektroskopie sowie gute Kenntnisse in der organischen Chemie erforderlich sind. Dabei wird den anderen spektroskopischen Methoden unverhältnismäßig weniger Bedeutung beigemessen, als sie in der Praxis aufweisen. Die fast ausschließlich Veröffentlichungen entnommenen Probleme sind in fünf Kapiteln zusammengestellt. Sie sind nach kernresonanzspektroskopischen Aspekten geordnet, wobei die Anwendungen der chemischen Verschiebung (Kapitel 1), der Kopplungskonstanten (Kapitel 2), der zeitabhängigen Phänomene (Kapitel 3) und der Kernresonanz verschiedener Kerne (Kapitel 4) geübt werden. Das Kapitel 5 schließlich enthält vorwiegend kombinierte Beispiele. Für eine Auswahl von 60 Beispielen werden im zweiten Teil des Buches die Lösungen diskutiert. – Dieses Buch wendet sich vor allem an den Leser, der gute Kenntnisse in der organischen Chemie sowie Grundkenntnisse in der Kernresonanzspektroskopie besitzt. Da die Originalarbeiten vorwiegend nicht französisch sind, scheint es, daß eines der Ziele der Autoren darin besteht, dem französischsprachigen Chemiker einen Überblick über eine größere Anzahl von Arbeiten in der angelsächsischen Literatur zu vermitteln.

E. Pretsch

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

*Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*. Von G. JANDER und E. BLASIUS. 9., ergänzte Auflage. XXVI + 497 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1970. Gebunden DM 28,-.

*Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*. Von G. JANDER und E. BLASIUS. XXIII + 483 Seiten. 9., überarbeitete Auflage. Verlag Hirzel, Stuttgart 1971. Gebunden DM 24,-.

*From Organic Chemistry to Macromolecules*. A Scientific Autobiography Based on My Original Papers. Von H. STAUDINGER. Translated from the German. XVI + 303 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, London/New York 1971. Gebunden £ 7.00.

*Advances in Radiation Chemistry*, Vol. 2. Von M. BURTON und J. L. MAGEE. X + 410 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 9.10.

*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 12: *Reinforced Plastics to Starch*. Herausgegeben von H. F. MARK, N. G. GAYLORD und N. M. BIKALES. XIV + 862 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 23.50 (Subskriptionspreis £ 17.50).

*Topics in Stereochemistry*, Vol. 5. Von E. L. ELIEL und N. L. ALLINGER. XII + 338 Seiten. Verlag Wiley/Interscience, New York/London 1970. Gebunden £ 8.75.

*Allgemeine und anorganische Chemie*. Von V. GUTMANN und E. HENGGE. XII + 362 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1971. DM 39,-.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Neue Farbstoffe und Musterkarten

#### ® Cartaretin F

Cartaretin F ist ein neues kationisches Hilfsmittel der Polyamidamin-Reihe der SANDOZ AG, Basel, für die Papier-, Karton- und Pappenherstellung. Das neue Produkt ist eine mit Wasser leicht verdünnbare, gut pumpbare Flüssigkeit und in seiner Wirksamkeit vom pH-Wert und Aluminiumsulfat-Gehalt des Papierstoffes weitgehend unabhängig. Als Retentionsmittel bei der Herstellung von Papier und Karton entlastet Cartaretin F den Abwasserkreislauf und wirkt einer Papierzweiseitigkeit entgegen. Faser-, Füll- und teilweise auch Hilfsstoffe werden auf dem Papiermaschinensieb besser zurückgehalten. Die in vielen Fällen gleichzeitig auftretende beschleunigte Entwässerung des Papierstoffes kann zu einer Produktionserhöhung oder zur Verbesserung der Papierqualität ausgenutzt werden. Bei der Verarbeitung von Altpapier verbessert Cartaretin F die Entwässerung des Stoffes wesentlich und erhöht die Retention der Fein- und Füllstoffe auf dem Sieb. Die Produktion kann je nach örtlichen

Verhältnissen bis zu 15% gesteigert werden. Die Wirkung optischer Aufheller wird kaum beeinträchtigt. Als Hilfsmittel bei der Stoffrückgewinnung gewährleistet Cartaretin F optimale Abtrennung der Faser- und Füllstoffe aus Produktionsabwässern (Nachtrag 4443 zu Musterkarte 1482, Nachtrag 4561 zu Spezialmusterkarte 0144).

#### ® Nylosangelb E-L/C-L

Mit diesem neuen Säurefarbstoff erweitert die SANDOZ AG, Basel, ihr Nylosan-Sortiment zum Färben und Bedrucken von Polyamidfasern. Das neue Produkt ist ein ausgesprochener «Teppich-Farbstoff» mit hoher Lichtechtheit; es figuriert deshalb mit der Bezeichnung «C-L» in der für die Teppichfärberei geschaffenen Nylosan-C-Gamma (C = Carpet). Hier sind seine hohe Löslichkeit, das gute Migriervermögen und die scharfe Differenzierung von Differential-Polyamid besondere Vorteile. Außerdem deckt Nylosangelb C-L materialbedingte Streifigkeiten. Es ist mit den übrigen Nylosan-E- bzw. -C-Farbstoffen hervorragend kombinierbar, speziell mit den Trichromieelementen Nylosanrot E-BL/C-BL und Nylosanblau

E-GL/C-GL. In Kombination mit Blaumarken tritt kein «catalytic fading» auf. Das neue Produkt eignet sich hervorragend für alle Continue-Systeme in der Teppich-Stückfärberei sowie für Auszieh-farbe-Methoden und besonders nach dem bewährten ®Sandogen-C/NH-Verfahren. Für die übrige Polyamidfärberei wird der neue Farbstoff – als Nylosangelb E-L – selbstverständlich ebenfalls empfohlen. So werden Stücke, Garne und loses Material sowie Mischungen aus Polyamid-Helanca\* und Wolle nach dem ®Lyogen-P-Verfahren gefärbt (Musterkartennachträge 4531 und 4532).

\* Der Firma Heberlein & Co. AG, Wattwil (Schweiz), geschützte Marke.

### Schmieranlagen für Wellenabdichtungen bei Rührwerkantrieben

Pfaudler-VS-Rührwerkantriebe und emaillierte Pumpen sind mit einer statischen Schmieranlage ausgerüstet. Wesentlicher Bestandteil ist der kombinierte Druckvorratsbehälter. In der neuen Schmieranlage werden diese getrennt, und der Druckbehälter wird durch einen Blasen Speicher mit eigenbauter Membrane ersetzt.

Früher mußten Druck und Ölstand regelmäßig kontrolliert werden. Bei ungenügender Überwachung konnte es geschehen, daß kein Sperrmedium im System vorhanden war – die Rührerabdichtung war nicht mehr sicher.

Jetzt wird der Druck am Manometer überwacht. Fällt der Druck, so ist dies ein Hinweis darauf, daß die Gleitringeinheit nicht mehr mit dem Sperrmedium beaufschlagt wird.

### Interferenzkontrast-Mikroskopie weist Kernspuren in Festkörpern nach

Eines der wichtigsten Geräte, mit denen die Bahnen schnellfliegender energiereicher Elementarteilchen sichtbar gemacht werden können, ist die 1912 von C. T. R. WILSON konstruierte Nebelkammer. Dabei wird ein mit Dampf gesättigtes Gas plötzlich so weit expandiert, daß infolge der Abkühlung eine mäßige Übersättigung des Dampfes entsteht, so daß an hindurchfliegenden Elementarteilchen winzigste Flüssigkeitströpfchen kondensieren, die als feine weiße Nebelspuren sichtbar werden. Diese entsprechen etwa den Kondensstreifen von Flugzeugen, die so hoch fliegen, daß diese selbst nicht mehr sichtbar sind, aber durch die Kondensstreifen ihre Flugbahn erkennen lassen. Auch in photographischen Schichten lassen sich die Bahnen von Elementarteilchen nachweisen, da sich die von den Teilchen getroffenen Bromsilberkörner nach der Entwicklung schwärzen. Man benutzt dazu Spezialplatten mit besonders klaren und dicken Schichten oder sogar viele übereinander gestapelte Plattenpakete.

Vor einigen Jahren wurde nun – vor allem durch die Arbeiten von R. L. FLEISCHER, P. B. PRICE und R. M. WALKER – eine weitere Methode bekannt, insbesondere die uns von schweren geladenen Teilchen hinterlassenen Kernspuren zu erforschen. Diese Teilchen können so energiereich sein, daß sie in Festkörpern wie ein in den Erdboden einschlagender Blitz bleibende Schädigungen hinterlassen. Während dieser aber eine Hitze entwickelt, die so groß ist, daß sie Quarzsand zu einer hartesten Röhre zusammenschweißt, müssen die feinen «Blitzröhren» des strahlengeschädigten Materials erst durch Anätzen sichtbar gemacht werden. Wie ERNST PIESCH aus der Abteilung Strahlenschutz und Sicherheit des Kernforschungszentrums Karlsruhe berichtet, werden dabei die von den Teilchen getroffenen Stellen stärker angegriffen als die nicht strahlengeschädigte Umgebung, so daß auf der ebenen Festkörperoberfläche Ätzgruben von allerdings nur 0,0005 mm bis 0,005 mm Tiefe entstehen, die zur meßtechnischen Auswertung sichtbar gemacht und mikroskopisch nachgewiesen werden müssen. Dies gelang mit der von Carl Zeiß, Oberkochen, gebauten Einrichtung für das Differential-Interferenzkontrast-Verfahren nach NOMARSKI.

Als besonders günstige Materialien, auf deren Oberflächen die Wirkung der Elementarteilchen mit diesem Verfahren gut sichtbar gemacht werden kann, dienen Glimmer, anorganische Kristalle, Gläser und Plastikfolien. Die auf deren Oberflächen nach dem sehr sorgfältig durchzuführenden, mehrere Stunden in Anspruch nehmenden Anätzen entstandenen Gruben werden «nach Einstellung des Bildes im Mikroskop auf optimalen Kontrast durch die Stellung des Interferenzkontrastschiebers so kontrastiert, daß in den Ätzgruben und in dem Bilduntergrund verschiedene farbige Interferenzen entstehen». Hervorgehoben wird von PIESCH vor allem die plastische, reliefartige, durch zusätzliche Farbkontraste gesteigerte Wiedergabe der Ätzgruben bei dieser Methode, die es außerdem noch möglich

macht, in unbestrahltem Glimmer die Wirkung von Spaltfragmenten sichtbar zu machen, die innerhalb eines geologischen Zeitraumes durch spontane Spaltung eines natürlichen Anteils von Uran im Glimmer entstanden sind. «Bei Kenntnis des Urangehaltes», schreibt PIESCH, «kann aus der Zahl der Spaltfragmentspuren das geologische Alter ermittelt werden. Damit lassen sich bei Mineralien und geologischen Formationen Datierungen ihrer Entstehung zwischen 100 Jahren und 10<sup>6</sup> Jahren durchführen.»

### New methodology for analysis of amino acids

The latest bulletin from the Gas Chromatography Applications Laboratory of Fisher Scientific Co. presents detailed information on *amino acid analysis by gas-liquid chromatography (GLC)*.

The relatively new technique is based on procedures which employ closed-tube acylation and dual-column chromatography to *identify all 20 naturally-occurring protein amino acids*.

In practice, GLC is less cumbersome than classical ion-exchange chromatography (IEC), and requires only one hour or less for analysis. Ideal for consecutive analyses, GLC does not require column regeneration.

Using the highly sensitive detectors presently available, GLC is capable of identifying and measuring microgram levels of amino acids—a considerable improvement over other techniques.

Gas-liquid chromatography is currently satisfying the need for a fast and economical method for accurately analyzing the amino acid content of peptides, protein hydrolysates, synthetic mixtures and physiological samples. This is especially true in biochemical research.

The GLC methodologies have broad implications in many associated biological areas such as plant breeding, genetics, nutrition, protein synthesis, and metabolic studies.

Copies of the 8-page bulletin on amino acid analysis are available free of charge. Address: Fisher Scientific Co., Zeltweg 67, 8032 Zürich.

### Siliciumcarbid als Halbleitermaterial

Seit der Erfindung des Transistors durch SHOCKLEY im Jahr 1947 haben Halbleiterbauelemente immer größere Bedeutung erlangt und zu einer revolutionären Entwicklung vor allem der Nachrichten-, aber auch der Starkstromtechnik geführt. Die Grundlagen zu dieser Entwicklung lieferte die Erforschung der Eigenschaften der verwendeten Halbleitermaterialien, d.h. zunächst des Germaniums und später des Siliciums. Die Eigenschaften eines Halbleiterbauelements sind durch das verwendete Halbleitermaterial bestimmt. Die Erforschung weiterer Halbleitermaterialien ist daher der Schlüssel zur Entwicklung von Bauelementen mit besseren oder ganz neuen Eigenschaften.

Zu den Materialien, die neue technische Anwendungen versprechen, gehört das Siliciumcarbid (SiC). Seine hervorstechenden Eigenschaften sind seine hohe Temperaturbeständigkeit, die große Breite seiner verbotenen Zone, seine chemische Beständigkeit und seine Härte.

Um die Halbleitereigenschaften eines Materials auszunutzen, muß man es in einkristalliner Form und in extremer Reinheit herstellen. Die gleichen Eigenschaften, die SiC gegenüber anderen Halbleitermaterialien auszeichnen, insbesondere seine Temperaturbeständigkeit, bedingen für die Herstellung genügend reiner Einkristalle aus SiC einen erheblichen Aufwand. SiC-Einkristalle werden aus hochreinem polykristallinem SiC durch Umsublimation (SiC läßt sich nicht schmelzen) bei 2500°C unter niederem Druck gezogen. Es werden so höhere Reinheiten als 1 ppm (1 Verunreinigungsatom auf 10<sup>6</sup> Si- und 10<sup>6</sup> C-Atome) erzielt.

Eine andere Möglichkeit, sehr reine Einkristalle aus SiC zu erhalten, stellt die Epitaxie aus der Gasphase dar. Das Kristallwachstum läßt sich dabei besser beherrschen, weil es bei nicht so extrem hohen Temperaturen erfolgt. Dieses Verfahren wird im Brown-Boveri-Konzern-Forschungszentrum benutzt, um p-n-Übergänge zu erhalten.

Ein n-dotierter SiC-Einkristall wird in einer Wasserstoffatmosphäre auf 1750°C erhitzt. Dem Wasserstoff werden geringe Mengen von kohlenstoff-, silicium- und borhaltigen Gasen beigemischt, die sich bei der hohen Temperatur zersetzen. Dabei wächst auf dem Grundkristall (Substrat genannt) eine p-dotierte SiC-Schicht einkristallin auf. Mit diesem Verfahren erhielt man Dioden, die bei Zimmertemperatur bis zu 500 V sperren und bis zu Temperaturen von 500°C gleichrichten. Mit solchen Dioden gelang es, α-Strahlen in einem Reaktor bei 400°C nachzuweisen.

## Breakdown of the Hybridization Theory and the Ligand Field Problem

By CHRISTIAN KLIxBÜLL JØRGENSEN

Département de Chimie Physique, Université de Genève, 1211 Geneva 4

### Summary

Outside the narrow group of elements from beryllium to fluorine, the assumption of an approximately common radial function to be multiplied by a sum of angular functions belonging to different shells is not at all plausible. The apparent paradox in the behaviour of anti-bonding *d*-like orbitals in transition group complexes and the intensities of absorption bands (which are unexpectedly high in almost quadratic chromophores formed by copper [II] and palladium [II]) are discussed and compared with simpler diatomic molecules.

### The Illusion of *N* Orbitals Needed for the Bonding of *N* Ligands

It is a sociological fact that a major part of contemporary chemists think in terms of hybridized orbitals. This is a unreasonable model for almost all compounds containing atoms with higher atomic number *Z* than 13, that of aluminium. It is obvious that the fair validity of the octet rule in boron, carbon and nitrogen compounds and the replacement of classical valences by electron pairs are the origin of this extrapolation to heavier elements. It turns out that one of the fundamental ideas behind the hybridization model of *N* equivalent orbitals in compounds having *N* ligating atoms bound to a central atom also is attractive in the very specific case of boron, carbon and nitrogen. In spherical symmetry<sup>1-3</sup>, as occurring in atoms and isolated monatomic ions, the orbitals are one-electron functions being the product of an angular function *A<sub>l</sub>* and a radial function *R<sub>nl</sub>*. Whereas the radial function of given *nl*-shell can have rather different shapes dependent on the atomic number and the ionic charge, and a common characteristic is (*n* - *l* - 1) radial nodes, i.e. finite positive *r* values for which *R<sub>nl</sub>* is zero, the angular function *A<sub>l</sub>* is a much more invariant entity being the same linear combination of homogeneous polynomials (*x<sup>a</sup>y<sup>b</sup>z<sup>c</sup>/r<sup>l</sup>*) in the Cartesian coordinates (where *a* + *b* + *c* = *l* and *a, b, c* are non-negative integers) as in a one-electron atom such as H or He<sup>+</sup>. Each shell has (2*l* + 1) mutually orthogonal angular functions, which can be written for the three first *l*-values:

$$\begin{aligned} s (l=0): & 1, \\ p (l=1): & \sqrt{3}(x/r), \sqrt{3}(y/r), \sqrt{3}(z/r), \\ d (l=2): & \sqrt{15}(xy/r^2), \sqrt{15}(xz/r^2), \sqrt{15}(yz/r^2), \\ & \sqrt{15}(x^2-y^2)/2r^2, \sqrt{5}(3z^2-r^2)/2r^2. \end{aligned}$$

One might have expected six polynomials of second degree, but one of them has to be removed because (*x*<sup>2</sup> + *y*<sup>2</sup> + *z*<sup>2</sup>)/*r*<sup>2</sup> is another way of writing the number 1. Actually, four of the five remaining *d*-functions have the same geometrical shape (like a quadrupole or a tetrafolium) and can be obtained by appropriate rotation of the Cartesian axes, either 45° in the *xy*-plane transforming (*xy*) into (*x*<sup>2</sup> - *y*<sup>2</sup>)/2, or by a cyclic permutation of the names *x, y* and *z*. The outsider, the fifth *d*-function, is proportional to (3*z*<sup>2</sup> - *r*<sup>2</sup>) = (2*z*<sup>2</sup> - *x*<sup>2</sup> - *y*<sup>2</sup>). As a matter of fact, any angular function  $\sqrt{3}(ax + by + cz)/r$  normalized by the condition (*a*<sup>2</sup> + *b*<sup>2</sup> + *c*<sup>2</sup>) = 1 has exactly the same shape as a conventional *p*-function, only oriented in a different direction. PAULING's hybridizations *sp*, *sp*<sup>2</sup> and *sp*<sup>3</sup> are all special cases of the general expression

$$A_p = [\sqrt{3}(ax + by + cz)/r] + d$$

with the normalization condition *a*<sup>2</sup> + *b*<sup>2</sup> + *c*<sup>2</sup> + *d*<sup>2</sup> = 1. The important point is that in the 2*p* group (B, C, N, O, F, Ne) the radial functions *R*<sub>2s</sub> and *R*<sub>2p</sub> are rather similar (except that *R*<sub>2s</sub> has a radial node for a low *r*-value in the middle of the 1s-electronic density) and correspondingly, it is not a too bad approximation to put a common radial function *R<sub>p</sub>* outside parenthesis, considering the hybridized one-electron function *A<sub>p</sub>R<sub>p</sub>* [having the electronic density (*A<sub>p</sub>*)<sup>2</sup>(*R<sub>p</sub>*)<sup>2</sup>]. The physical origin of this possibility of a common radial function *R<sub>p</sub>* is that the 2*p* group has only two electrons in the atomic core (1s with a very small average radius). In heavier elements, the large number of electrons in the atomic core modifies *R<sub>nl</sub>* with the same *n* to a great extent. It is, of course, always possible to discuss linear combinations *aA<sub>3s</sub>R<sub>3s</sub>* + *bA<sub>3p</sub>R<sub>3p</sub>* but it is not feasible to put a common radial function outside parenthesis. This is particularly true for the iron group complexes where *R*<sub>3d</sub>, *R*<sub>4s</sub> and *R*<sub>4p</sub> are entirely different. Actually, their average radii ⟨*r*⟩ have ratios close to 1:3:4, which is a much more important difference than the zero, three and two radial nodes.

<sup>1</sup> C. K. JØRGENSEN, *Orbitals in Atoms and Molecules*, Academic Press, London 1962.

<sup>2</sup> C. K. JØRGENSEN, *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Verlag Springer, Berlin 1969.

<sup>3</sup> C. K. JØRGENSEN, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1971.

We return below to the discrepancy between an even approximate validity of  $d^2sp^3$  in octahedral complexes, suggesting coinciding parity-allowed and parity-forbidden transitions, and the absorption spectra observed [with possible rare exceptions such as  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  and  $\text{Ir}(\text{CN})_6^{3-}$ ]. A much more direct difficulty in ground-states is that  $2p$  group elements simply have no more than four orbitals available for chemical bonding, whereas their coordination number  $N$  can be 5, 6 or 8. For instance, the isoelectronic compounds  $\text{CsF}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{LaN}$  and isoelectronic  $\text{LuN}$  and  $\text{HfC}$  all crystallize in the  $\text{NaCl}$  type where both atoms have  $N = 6$ , and it cannot be argued that they are fully ionic in direction of  $N$  (—III) and  $C$  (—IV). This argument is not fundamentally altered by the fact that the three latter compounds are metallic (though  $\text{LaN}$  and  $\text{LuN}$  probably are because of a small deviation from stoichiometry). The series of compounds  $\text{BaS}$ ,  $\text{BaTe}$ , green  $\text{MnS}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$  and  $\text{CdO}$  all crystallize in  $\text{NaCl}$  type, and it cannot be argued that they are fully ionic though oxide has only the three  $2p$  orbitals and the (much stabler)  $2s$  orbital to take care of covalent bonding. In organo-metallic compounds of small atoms such as lithium and beryllium,  $N$  for carbon is frequently<sup>4</sup> 5, 6 or 8. This is particularly true for the colourless  $\text{Be}_2\text{C}$  crystallizing in fluorite type though it cannot seriously be considered as fully ionic, consisting of  $\text{Be}^{+2}$  and  $\text{C}^{-4}$ . KREBS<sup>5</sup> suggested the idea of mesomerism in such cases, four orbitals of carbon taking care of eight strictly equivalent bonds. This explanation is not very attractive, though it can explain almost everything, because it would immediately be exploited by photo-electron spectroscopists suggesting that tetrahedral carbon uses mesomeric permutations of the three  $2p$  orbitals having about half the ionization energy of the  $2s$  orbital both in the carbon atom and in compounds such as methane.

### The Non-bonding Orbitals and a Simple Model of the Ligand Field Problem

The hybridization model applied to iron group complexes considers nine orbitals of the central atom  $M$ . Dependent on the symmetry of the chromophore  $\text{MX}_N$ , some (normally  $9-N$ , with exception of the quadratic chromophores) of the  $3d$  orbitals being non-bonding, and the others (including  $4s$  and the three  $4p$ ) are  $\sigma$ -bonding,  $2N$  electrons donated from the  $N$  ligating atoms (which may occur in bidentate or multidentate ligands) occupying the bonding orbitals. This corresponds to the idea of "effective atomic number" (so dear to metallo-organic chemists) going back to SIDGWICK. Quadratic  $\text{MX}_4$  has only four non-bonding  $3d$  orbitals, the bonding is taken care of by one  $3d(x^2-y^2)/r^2$ , the  $4s$  and two  $4p(x/r)$  and  $(y/r)$ . A minor variation is that certain tetrahedral

chromophores in the beginning of the transition groups according to KIMBALL are said to have  $d^3s$  rather than  $sp^3$  hybridization.

When only the groundstates are considered, there is no major difference between the predictions of the M.O. (molecular orbital) theory described below and the hybridization theory, when the non-bonding  $d$  orbitals are not completely filled. Thus, all octahedral chromium (III) complexes have three electrons with parallel spins in these three orbitals, whereas  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  and  $\text{IrCl}_6^{2-}$  have five electrons in such a sub-shell consisting of three orbitals with necessarily the same energy in cubic symmetries having equivalent Cartesian axes (since the non-bonding orbitals have angular functions proportional to  $xy$ ,  $xz$  and  $yz$ , obtained by cyclic permutation). The difficulties for groundstates start when additional  $d$  electrons have to be added besides the filled non-bonding orbitals. Thus, octahedral nickel (II) chromophores such as  $\text{Ni}(\text{II})\text{O}_6$  known from the hexa-aqua ion and many mixed oxides ( $\text{NiTiO}_3$ ,  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$ ) and glasses and  $\text{Ni}(\text{II})\text{N}_6$  known from  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{+2}$  and many amine complexes all have two electrons too much, which in M.O. theory are situated to the first approximation (and having parallel spin) in the higher sub-shell consisting of the two  $3d$ -orbitals having angular functions proportional to  $(x^2-y^2)$  and  $(3z^2-r^2)$ , and six electrons in the lower sub-shell. As a matter of fact, the spectroscopic oxidation states<sup>2,6</sup> are defined from the preponderant electron configuration of the groundstate; eight  $d$ -like electrons correspond to nickel (II) whereas  $d^7$  is Ni (III) and  $d^6$  *ipso facto* is Ni (IV). The hybridization theory ascribes the two additional electrons to higher orbitals, such as  $4d$ . It was believed some time ago that one diamagnetic octahedral nickel (II) complex exists with three bidentate diarsine ligands, and the theorists wrote long papers suggesting that the two additional electrons are situated in the  $5s$  orbital. However, this complex suffers the small ontological imperfection that it does not exist; under the preparation, a tridentate arsine is formed<sup>7</sup> and the chromophore is square-pyramidal  $\text{Ni}(\text{II})\text{As}_5$ . Anyhow, the hybridization model suggests that octahedral Ni (II) is readily oxidized to Ni (IV) in blatant disagreement with experience. The situation is even more serious in quadratic  $\text{Cu}(\text{II})\text{X}_4$ . Here, one additional electron has to find its niche, and in many text-books, it is accommodated in the  $4p(z/r)$  orbital perpendicular on the molecular plane. However, electron spin resonance of copper (II) complexes<sup>8</sup> showed that the unpaired electron is in the  $3d(x^2-y^2)/r^2$  orbital having maximum density at the positions of the four ligands on the  $x$ - and  $y$ -axes. One way out of this difficulty is to suggest that all known copper (II) complexes

<sup>4</sup> C. K. JØRGENSEN, *Structure & Bonding* 6 (1969) 94.

<sup>5</sup> H. KREBS, *Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie*, Verlag Enke, Stuttgart 1968.

<sup>6</sup> C. K. JØRGENSEN, *Chimia* 23 (1969) 292.

<sup>7</sup> B. BOSNICH, R. S. NYHOLM, P. J. PAULING and M. L. TOBE, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 4741.

<sup>8</sup> R. L. BELFORD, M. CALVIN and G. BELFORD, *J. Chem. Physics* 26 (1957) 1165.

are ionic in PAULING's sense, being essentially  $3d^9$  systems perturbed by negatively charged ligating atoms. This is not particularly palatable, because Cu(II) definitely is the most covalent case among the various M(II) in the  $3d$  group, and not dramatically different from Cr(III) and Co(III) except for the rapid kinetics. It cannot even be argued that slow reactions always indicate strong covalent bonding;  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  and *fac*- $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3^+$  exchange cyanide and aqua<sup>9</sup> ligands rapidly. Since 1956, it is generally agreed that the M.O. theory in the specific version called ligand field theory<sup>3</sup> is far more appropriate<sup>10,11</sup> than hybridization theory to describe both groundstates and excited states of transition-group complexes. The hybridization model is notoriously unable to handle the excited states<sup>12</sup> because the absorption bands in the visible of all kinds of complexes [e.g. octahedral chromium(III) and cobalt(III)] are due to transitions of one electron from the non-bonding sub-shell to one of the anti-bonding orbitals accommodating two electrons in  $\text{Ni}(\text{II})\text{X}_6$  and one in  $\text{Cu}(\text{II})$ .

Nevertheless, a psychological problem remains for the chemist: *primo* that the anti-bonding  $d$ -like orbitals exist though PAULING does not speak about them, and *secundo* that they show anomalous behaviour in the sense that they are attracted by the atom having the lowest electronegativity. Thus, the least covalent compounds formed by the ligands of high electronegativity, such as fluoride, and central atoms which are only weakly oxidizing, such as Mn(II) and Ni(II), have the anti-bonding orbital almost exclusively concentrated on the central atom and the bonding orbital centered on the ligand. This behaviour is induced by the necessity of the two M.O. to remain orthogonal<sup>3</sup>. On the other hand, ligands of lower electronegativity, such as bromide or sulphur-containing ligands<sup>13</sup>, and strongly oxidizing central atoms, such as Mn(IV), Ni(IV) or Pt(IV), induce a more balanced distribution of electronic density, the anti-bonding orbital being somewhat more on the central atom than on the ligands whereas it is the other way round for the bonding orbital. We call this tendency the *ligand field problem*.

A simple example helping to understand the ligand field problem is the M.O. formed by linear combination of atomic orbitals (L.C.A.O.) of the  $1s$  orbitals of two very light atoms such as hydrogen or helium. In homonuclear diatomic molecules, the density (the square of the one-electron function) is necessarily the same on each atom. On Fig. 1, it is seen that  $\text{H}_2^+$  has one and  $\text{H}_2$  two electrons in the bonding combination having no

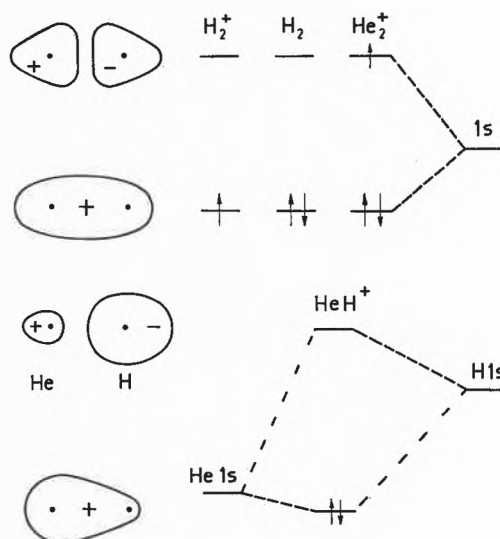


Fig. 1. The anti-bonding and bonding M.O. in simple diatomic species. In the heteronuclear case, the upper, anti-bonding orbital consists mainly of the atomic orbital of the least electronegative atom (here hydrogen  $1s$ ) whereas the opposite is true for the lower, bonding orbital. The plus and minus signs only indicate the relative phase of each region of the wave-function (which is not essentially changed by a multiplication with  $-1$ ; the square of the one-electron function indicates the distribution of electronic density)

node-plane between the two nuclei. This would also be true for  $\text{He}_2^{+2}$  but because of the electrostatic repulsion between the two dissociation products  $\text{He}^+$ , this molecular ion is not stable in the gaseous state. In solvents of high dielectric constants and in crystals, it is possible<sup>6</sup> to stabilize species with two positive charges, such as  $\text{Hg}_2^{+2}$ . On the other hand,  $\text{He}_2^+$  has two electrons in the bonding and one electron in the anti-bonding orbital having a node-plane between the two nuclei. This species is perfectly stable in the gaseous state toward dissociation in He and  $\text{He}^+$  though it is far too oxidizing to be isolated in salts, even  $\text{BeF}_4^{2-}$  or  $\text{BF}_4^-$  supplying a strong MADELUNG potential would still evolve  $\text{F}_2$ . The molecule  $\text{He}_2$  containing two electrons both in the bonding and the anti-bonding orbitals dissociates spontaneously to atoms in the gaseous state. Quite generally, the anti-bonding M.O. are 1.5 to 3 times more anti-bonding than the bonding M.O. are bonding. This repulsion between closed shells explains why compounds do not implode. In a purely electrostatic description of an ionic salt, the bonding energy relative to gaseous ions would be inversely proportional with the linear extension of the unit cell. However, the core-repulsion prevents this implosion at a definite value of the internuclear distances. An apparent exception to this rule exists in the diatomic molecule BH isoelectronic with BeHe, but a closer analysis<sup>3</sup> shows that it contains a bonding and a non-bonding (rear-side lone-pair) combination filled among three M.O. formed by  $\text{H}1s$ ,  $\text{B}2s$  and  $\text{B}2p(z/r)$ .

When the diatomic molecule is heteronuclear, the bonding M.O. is deformed in such a way as to have higher density on the atom with highest electronega-

<sup>9</sup> D. E. CLEGG, J. R. HALL and N. S. HAM, *Austral. J. Chem.* 23 (1970) 1981.

<sup>10</sup> L. E. ORGEL, *Introduction to Transition-Metal Chemistry*, Methuen, London 1960 (2. Ed. 1966).

<sup>11</sup> W. SCHNEIDER, *Einführung in die Koordinationschemie*, Verlag Springer, Berlin 1968.

<sup>12</sup> C. K. JØRGENSEN, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, Pergamon Press, Oxford 1962.

<sup>13</sup> C. K. JØRGENSEN, *Inorg. Chim. Acta Reviews (Padova)* 2 (1968) 65.

tivity. In order to remain orthogonal on the bonding M.O., the anti-bonding orbital not only has a nodal surface between the two nuclei, but also a higher density on the *least* electronegative atom. On Fig. 1, this tendency is exemplified by  $\text{HeH}^+$ . The groundstate contains two electrons in the bonding orbital, and hence, the fractional charge on helium is less positive than on hydrogen. The excited state having one electron in each orbital corresponds to an electron transfer band where hydrogen (I) ( $1s^0$ ) is reduced to hydrogen (0) ( $1s^1$ ) much in the same way as electron transfer to empty 3d-orbitals gives the yellow colour of  $\text{CrO}_4^{2-}$  and purple colour of  $\text{MnO}_4^-$ . The chemical reason why  $\text{HeH}^+$  cannot be isolated is that it is a too strong acid for avoiding proton transfer to all known solvents. There is some hope that the corresponding species  $\text{KrH}^+$  and  $\text{XeH}^+$  might be prepared in solvents which are very weak BRØNSTED bases; the protonated noble gases are quite stable against dissociation.

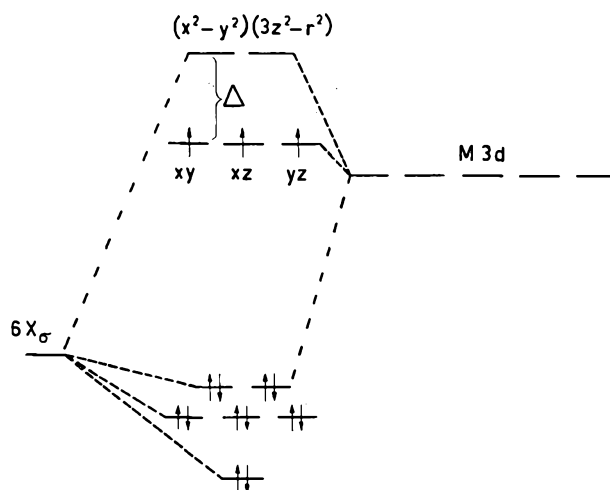


Fig. 2. The five *d*-like orbitals (characterized by their angular dependence) and the six bonding orbitals of an octahedral chromophore  $\text{MX}_6$  where the ligands X have each only one lone-pair. The X nuclei are situated on the Cartesian axes at equal distance from the M nucleus at origo. The distribution of electrons shown as arrows correspond to a  $d^3$  system [such as chromium (III) or manganese (IV)] having one electron in each of the three orbitals constituting the lower sub-shell. These three orbitals are, to the first approximation, non-bonding and localized on the central atom M

The main difference between  $\text{HeH}^+$  and the *d*-group complexes is the non-bonding *d*-electrons. Fig. 2 shows the important orbitals of an octahedral chromophore  $\text{MX}_6$  where the ligands X have only one lone-pair (like  $\text{H}^-$  and  $\text{NH}_3$ ). If the ligands have three orbitals in a closed *p*-shell (such as  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) a set of twelve  $\pi$ -orbitals occur above the six  $\sigma$ -orbitals producing an interesting and complicated structure of the electron transfer bands<sup>14,15</sup>. For our purposes, the im-

portant point is that PAULING's hybrids are formed from the six *bonding* orbitals (mainly concentrated on X) and then, the non-bonding orbitals (here a sub-shell of three degenerate orbitals) are recognized. However, nobody maintains seriously today that cobalt (III) is a  $d^{10}$  system having the corresponding two (among the six)  $\sigma$ -bonding orbitals and the sub-shell filled. Rather, it is a  $d^6$  system because the five *d*-like orbitals on Fig. 2 are the latter sub-shell *and* the two anti-bonding orbitals. Nickel (II) is a  $d^8$  system *because* the two anti-bonding orbitals contain each an electron. The virtue of the ligand field description is that it displaced the attention from the manifold of the bonding and the non-bonding orbitals to the five really *d*-like orbitals constituting the non-bonding and the anti-bonding sub-shells. The energy difference  $\Delta$  between the two sub-shells in octahedral  $\text{MX}_6$  (also called 10 *Dq* in literature) on Fig. 2 has the same origin as any difference in anti-bonding character of other M. O. and it cannot be considered<sup>12</sup> as the result of the electrostatic perturbation of the non-spherical (small) part of the MADELUNG potential. It is probable<sup>3,16</sup> that the main contribution to sub-shell energy differences is the increased local contribution to the kinetic energy in the bond region where the new node-plane of Fig. 1 occurs.

#### Absorption Spectra and Mixing of *l*-Values in Complexes

The absorption bands in the visible and near ultraviolet are due to transitions which, to the first approximation, can be classified in five categories:

1. *Transitions involving almost degenerate orbitals.* Such absorption bands are narrow and correspond to transitions not modifying the total electronic density in our three-dimensional space. This is particularly true for internal transitions in the configurations  $4f^q$  and  $5f^q$  producing spectra similar to those of gaseous ions in spherical symmetry. The minor energy differences between the seven *f* orbitals can be explained by the *angular overlap model*<sup>17,18</sup> which has been generalized to *d*-group chromophores too<sup>3,19</sup>. The spin-forbidden transitions in *d*-group compounds involving the same, partly filled, sub-shell also belong to this category, producing narrow (and sometimes luminescent) absorption bands.
2. *Transitions from one sub-shell to another.* These correspond to the broad and moderately weak absorption bands studied by ligand field theory applied to the *d*-groups. Incidentally, most such bands correspond to a jump of one electron from a lower to a higher sub-shell to a good approximation, with exception of high-spin manganese(II) and iron(III) complexes

<sup>16</sup> C. K. JØRGENSEN, *Chem. Physic. Letters* 1 (1967) 11.

<sup>17</sup> C. K. JØRGENSEN, R. PAPPALARDO and H. H. SCHMIDTKE, *J. Chem. Physics* 39 (1962) 1422.

<sup>18</sup> D. KUSE and C. K. JØRGENSEN, *Chem. Physic. Letters* 1 (1967) 314.

<sup>19</sup> C. E. SCHÄFFER, *Proceed. 12. ICC (Sydney, 1969)*, Butterworth, London 1971.

<sup>14</sup> C. K. JØRGENSEN, *Halogen Chemistry* 1 (1967) 265, Academic Press, London.

<sup>15</sup> C. K. JØRGENSEN, *Progr. Inorg. Chem.* 12 (1970) 101.

where the two first absorption bands correspond to a jump in the opposite direction (but since  $S = 5/2$  of the groundstate is changed to  $S = 3/2$ , the concomitant defavourable increase of interelectronic repulsion makes the groundstate the most stable with one electron in each of the five  $d$ -like orbitals) and with exception of two of the spin-allowed transitions of tetrahedral cobalt(II) and octahedral vanadium(II) and nickel(II) which are mixtures of about equal amounts of one- and two-electron jumps.

3. *Inter-shell transitions.* The electron remains roughly localized on the central atom, but jumps from one  $nl$ -shell to another. In gaseous molecules, such excited states are called RYDBERG states. Characteristic examples are  $4f \rightarrow 5d$  transitions in lanthanides,  $5f \rightarrow 6d$  transitions in Pa(IV), U(III), U(IV) and trans-uranium compounds<sup>2</sup> and  $5p \rightarrow 6s$  and  $5p \rightarrow 5d$  transitions in iodide and the isoelectronic xenon atom<sup>14</sup>. In post-transition group complexes,  $5s \rightarrow 5p$  seem to occur in Sn(II), Sb(III) and Te(IV), and  $6s \rightarrow 6p$  in Tl(I), Pb(II) and Bi(III). However, the effect of  $l$ -mixing to be discussed below may make such a description slightly artificial.
4. *Normal electron transfer bands* go from M.O. mainly localized on reducing ligand to empty or partly filled  $d$ - or  $f$ -orbitals of the central atom, or in rarer cases from next-neighbour atoms of metallic elements, such as  $4d$  of Ag(I) or  $6s$  of Tl(I) to such an empty or partly filled  $d$ - or  $f$ -shell<sup>15</sup>. The oxidation number<sup>2</sup> of the central atom is decreased by one unit in the excited state; the ligands may collectively lose an electron and are no longer in a closed-shell situation. Most strong colours used in colorimetric reactions and in pigments are due to such transitions.
5. *Inverted electron transfer bands* go from a partly filled or fully occupied [say, copper(I)]  $d$ -shell to low-lying, empty M.O. In actual practice, such transitions are only perceptible in the case of conjugated organic ligands such as dipyrindyl, phenanthroline, acetylacetonate, picolinate etc. It may be difficult to make a sharp distinction from inter-shell transitions, e.g. when iodide occurs close to such conjugated systems.

For our purposes, it is not without interest to note that  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$  and other reducing aqua ions have a weak, broad absorption band in the ultra-violet caused by  $3d \rightarrow 4s$  transitions with a certain similarity with category 5. Actually, this puts a lower limit to the energy of the anti-bonding component of  $4s$ -character, making it energetically quite separate from  $3d$ , as would already be true for the radial extension.

Obviously, there is a quite legitimate use of hybridization in M.O. theory, though it is recommended to call it mixing of  $l$ -values. For instance, BH, CO and  $\text{N}_2$  contain lone-pairs having mixed  $2s$  and  $2p(z/r)$  character if  $z$  is the linear axis of the diatomic molecule. Usually, the effects of chemical bonding are weaker than the

energy differences between  $nl$ -shells of importance for the chemical bonding, and the  $l$ -mixing is not very large. But it can have spectacular effects on the preferred stereochemistry<sup>20</sup> and for instance,  $\text{PtCl}_4^{-2}$  is known<sup>21</sup> to have the orbital  $5d(3z^2 - r^2)$  perpendicular on the molecular plane being depleted in the equatorial plane by a positive admixture of  $6s$ -character, leaving this  $5d^8$  system with four almost non-bonding orbitals and the empty  $5d(x^2 - y^2)$  strongly anti-bonding. The opposite mixture takes place<sup>22</sup> in linear Cu(I), Ag(I), Au(I) and Hg(II) complexes where the spherically symmetric  $d^{10}$  electronic density is depleted along the  $z$ -axis, decreasing the total amount of anti-bonding.

The most important effect of small deviations on an instantaneous picture from a high symmetry (where the point-group includes a center of inversion) is that the parity-forbidden inter-sub-shell transitions obtain intensity by mixing with excited states of opposite parity, mainly belonging to electron transfer bands<sup>12, 23</sup>. However, copper(II) amine complexes have unexpectedly high absorption band intensities<sup>24, 25</sup>, and it can be argued that the preferred stereochemistry is square-pyramidal even in the dark blue  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})^{+2}$  [anhydrous  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$  is pink<sup>26</sup>]. Similar complications are known from palladium(II) complexes<sup>27, 28</sup> which seem to have an intrinsic tendency toward two short and two long bonds in an approximate *cis*-quadratic arrangement. These cases<sup>29</sup> seem to have  $l$ -mixing like the post-transition group approximate  $s^2$  systems. Actually, ligand field arguments are as applicable to  $p$ -group complexes<sup>14</sup> and some, such as linear  $\text{ICl}_2^-$  and  $\text{XeF}_2$  or quadratic  $\text{BrF}_4^-$ ,  $\text{ICl}_4^-$  and  $\text{XeF}_4$  conserve their center of inversion, whereas the pyramidal  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_3^{-2}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{SnCl}_3^-$ ,  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{TeCl}_3^+$ ,  $\text{IO}_3^-$  and  $\text{XeO}_3$  must have strong mixing of  $s$ - and  $p$ -character in the lone-pair.

One of the alleged advantages of the hybridization theory is its ability to predict the most stable stereochemistry of a given chromophore. This is to a large extent a circular explanation<sup>3, 20</sup> but one has to admit that M.O. theory is not very suitable, at the same time, to find the most favourable internuclear distances (sufficient to describe the molecular symmetry except for optical activity) and the relative M.O. energies. As a matter of fact, the angular dependence of chemical bonding energy is very weak, as seen from the existence of cyclopropane and from the very small energy needed to

<sup>20</sup> C.K. JØRGENSEN, *Chem. Physic. Letters* 3 (1969) 380.

<sup>21</sup> F.A. COTTON and C.B. HARRIS, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 369.

<sup>22</sup> C.K. JØRGENSEN and J. POURADIER, *J. Chim. Physique* 67 (1970) 124.

<sup>23</sup> R.F. FENSKE, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 252.

<sup>24</sup> C.K. JØRGENSEN, *Advances Chem. Physics* 5 (1963) 33.

<sup>25</sup> V. ROMANO and J. BJERRUM, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 1551.

<sup>26</sup> W. SCHNEIDER and P. BACCINI, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1955.

<sup>27</sup> L. RASMUSSEN and C.K. JØRGENSEN, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 2313.

<sup>28</sup> L. RASMUSSEN and C.K. JØRGENSEN, *Inorg. Chim. Acta (Padova)* 3 (1969) 543 and 547.

<sup>29</sup> H.H. SCHMIDTKE and C.K. JØRGENSEN, *Chem. Physic. Letters* 5 (1970) 202.



make ammonia planar rather than pyramidal. The whole question of discrepancies between molecular symmetries at different time-scales and at time-average (such as a crystal structure) and of instantaneous symmetry derived from visible spectra or photo-electron processes is very intricate<sup>3</sup>.

Whereas the electrostatic model of the ligand field collapsed a definite day in April 1956, it is more difficult to say when the hybridization theory was finally discredited by the study of absorption spectra<sup>30,31</sup> though it was distinctly happening before 1955.

### Active Life of Secondary School Teachers

It is well-known from the history of sciences that theories sometimes are scrapped completely and irreversibly. However, we are accustomed to this process taking several generations, such as was true for the geocentric and the heliocentric model of the motion of the planets. In this century, such an evolution may take only two or five years. In the specific case of the hybridization theory, it is essentially kept alive by teachers

in secondary schools (Mittelschulen) and propaedeutic courses at some universities. The main difficulty is that such teachers carry on for about 40 years with the result that today's teaching reflect the position of chemistry and physics between 1920 and 1960. Since, in a civilized country, people should not be killed, the alternative solution is refresher courses during extended holidays of the students. However, material such as the hybridization theory tends to be considered a valuable treasure, and as described in two recent best-sellers<sup>32,33</sup> it can even serve the rather undesirable purpose of a Darwinian selection of mediocrity. Theories do not become respectable just because they were believed to some extent between 1931 and 1954, except as examples to be studied in the history of sciences. The related description of "resonance between ionic and covalent structures" has been treated elsewhere<sup>12</sup>; in molecules containing more than four electrons, the difficulties are even worse. The positive aspect of this situation is that suitably chosen orbitals are capable of classifying low energy levels of both monatomic and polyatomic entities.

<sup>30</sup> H. HARTMANN and H. L. SCHLÄFER, *Z. Naturforsch.* 6a (1951) 754 and 760.

<sup>31</sup> L. E. ORGEL, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 1004 and 1819.

<sup>32</sup> C. N. PARKINSON, *Parkinson's Law*, John Murray, London 1958 (also in Penguin Books 1965).

<sup>33</sup> L. J. PETER and R. HULL, *The Peter Principle*, William Morrow, New York 1969.

## Structure and Function of Mitochondrial Nucleic Acids\*

By A. M. KROON

Laboratory of Physiological Chemistry, State University, Groningen (The Netherlands)\*\*

### Introduction

50 years ago many scientists believed that all eukaryotic cells contain inclusions which are able to propagate autonomously; that means independently from the nucleus. In the course of the last fifty years these so-called symbionts have been identified as the cell-organelles that we now designate mitochondria and chloroplasts. However, the idea of autonomy of these organelles has never been skipped completely. In a recent *Nature*-issue<sup>1</sup> we could still read: "chloroplast culture with replication is now a realistic possibility". Similar predictions with respect to mitochondria can be found in the literature. The question is now: are these predictions correct? and the answer is: No! *Not* because mitochondria are not completely equipped for autonomic propagation activities such as replication, transcription and translation (for they are), but because of the fact that the amount of genetic information present within mitochondria does not meet all the needs for a completely autonomous existence of mitochondria in the cell.

So at the one hand we are faced with the presence within mitochondria of nucleic acids and the machineries to multiply them and to express their genetic information, at the other hand the contribution of mitochondria to their own synthesis has to be limited and modest.

In this paper two main points are discussed:

- I. The question what we know about the structure of mitochondrial nucleic acids and how we recognize them as real mitochondrial components.
- II. Our present state of knowledge about the functions these nucleic acids fulfill and how their functions can be studied in biological systems.

### Mitochondrial DNA

Mitochondria from all organisms studied so far contain DNA. The crucial data are summarized in Table I. For animal mitochondria it has been firmly established by physicochemical means and by electron-microscopy, that mitochondrial DNA consist of circular duplex molecules with a contour length of about 5 microns, corresponding to a molecular weight of  $10 \cdot 10^6$  daltons. Apart from these

\* Lecture held at the Symposium on Biopolymers, Bern, August 26-28, 1970. Organized by Swiss Chemists' Association.

\*\* Postal address: Bloemsingel 1, Groningen (The Netherlands).

<sup>1</sup> S. M. RIDLEY and R. M. LEECH, *Nature* 227 (1970) 463.



Table I. Some Characteristics of Mitochondrial DNA (m-DNA) from different Organisms

| Source of mitochondria        | Conformation of m-DNA | Molecular weight calculated from E.M. length measurements | Genetic complexity, based on quantitative renaturation experiments | References |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------|
| Animal tissues                | circular              | $10 \cdot 10^6$                                           | $10 \cdot 10^6$                                                    | 2          |
| <i>Tetrahymena pyriformis</i> | linear                | $30-40 \cdot 10^6$                                        | $30 \cdot 10^6$                                                    | 3-5        |
| Higher plants                 | linear                | $14-40 \cdot 10^6$                                        | more than $100 \cdot 10^6$                                         | 2, 6       |
| <i>Neurospora crassa</i>      | linear                | up to $50 \cdot 10^6$                                     | $66 \cdot 10^6$                                                    | 2, 7       |
| Yeasts                        |                       |                                                           |                                                                    |            |
| <i>Sacch. cerevisiae</i>      | circular              | $50 \cdot 10^6$                                           | $50 \cdot 10^6$                                                    | 8          |
| <i>Sacch. carlsbergensis</i>  | circular              | $50 \cdot 10^6$                                           | $50 \cdot 10^6$                                                    | 8          |

circles mitochondrial DNA preparations may contain molecules which consist of 2 or more 5-micron circles interlocked as the links in a chain (catenanes) and circular molecules with a contourlength of a multiple of 5 microns (circular multimers)<sup>9-11</sup>. These aberrant molecules have been first observed at a very high percentage in mitochondrial DNA from human leukocytes of patients suffering of leukemia. It was of course tempting to speculate that these abnormal mitochondrial DNA's be specific for malignant cells. However, more recently catenated molecules have been found also in normal cells, albeit in a lower percentage<sup>12</sup>. Hitherto double and multiple length circles have never been observed in mitochondrial DNA preparations of normal cells. The mechanism by which these oligomeric forms of mitochondrial DNA are formed is not yet completely understood. Either errors during replication or recombination events can lead to their formation.

For higher plants and lower eukaryotes the situation is different. The length of the mitochondrial DNA of these organisms is consistently longer than 5 microns and, furthermore, its conformation is in most cases linear. This means that one is unable to decide whether even the longest molecule seen is the intact molecule or a fragment. The exception is yeast, for which the presence of 25 micron circles has recently been shown.

For animal mitochondrial DNA all the experimental data have been obtained with DNA first isolated from the mitochondria and then examined. Using the same techniques for lower eukaryotes such as yeast, it appeared impossible to gather convincing evidence for a circular conformation of the mitochondrial DNA, although linear fragments with lengthes up to 25 micron were observed. To avoid the laborious procedures of isolation and puri-

fication of DNA, NASS developed a method for direct examination of mitochondrial DNA with the electron-microscope<sup>13</sup>. The method makes use of the fact that mitochondria are osmotically active. They will swell and burst under hypotonic conditions. HOLLENBERG, BORST and VAN BRUGGEN, using this technique of osmotic shock for yeast mitochondria, have been able to release circular molecules also from yeast mitochondria. The contourlength of these molecules was 25 microns. That means that yeast mitochondrial DNA is five times longer than animal mitochondrial DNA and one may assume, therefore, that the genetic information in one such a molecule is also five times higher.

In considering this, an important question that should be answered first is: are all molecules apart from their uniformity in length also homogeneous in their base-sequence? Or in other words: do different mitochondrial DNA molecules contain the same genetic information or not? This problem has been tackled in a number of laboratories with the method of quantitative renaturation. The method is based on the fact that complementary stretches of single-stranded DNA are able to reanneal in a way that the original duplex is reformed. The rate of reannealing or renaturation depends on the concentration of the complementary stretches and follows second order reaction kinetics. At a given DNA-concentration renaturation will occur at a faster rate as the complexity of the DNA, that means the difference in base-sequences is smaller. The genetic complexity can be calculated from the second order reaction rate constants. The principle advantage of the method is, that it is not necessary and for circular DNA even not allowed to start out with intact molecules. The reaction is carried out with fragments of DNA<sup>2</sup>. The genetic complexity for mitochondrial DNA from different organisms as calculated from renaturation experiments and expressed as daltons molecular weight are also given in Table I. The electron-microscopy and renaturation data are in reasonable accordance with each other. So we are forced to conclude that the total information content of animal and yeast mitochondria is restricted to the information content of one circular molecule, although more than one molecule may be present per mitochondrion.

<sup>2</sup> P. BORST and A. M. KROON, *Intern. Rev. Cytol.* 26 (1969) 107.

<sup>3</sup> Y. SUYAMA, *Biochemistry* 5 (1966) 2214.

<sup>4</sup> C. F. BRUNK and P. C. HANAWALT, *Exp. Cell Res.* 54 (1969) 143.

<sup>5</sup> R. A. FLAVELL and I. G. JONES, *Biochem. J.* 116 (1970) 811.

<sup>6</sup> R. WELLS and M. BIRNSTIEL, *Biochem. J.* 112 (1969) 777.

<sup>7</sup> D. D. WOOD and D. J. L. LUCK, *J. Mol. Biol.* 41 (1969) 211.

<sup>8</sup> C. P. HOLLENBERG, P. BORST and E. F. J. VAN BRUGGEN, *Biochim. Biophys. Acta* 209 (1970) 1.

<sup>9</sup> D. A. CLAYTON and J. VINOGRAD, *Nature* 216 (1967) 652.

<sup>10</sup> D. A. CLAYTON, R. W. DAVIS and J. VINOGRAD, *J. Mol. Biol.* 47 (1970) 137.

<sup>11</sup> M. M. K. NASS, *Nature* 223 (1969) 1124.

<sup>12</sup> B. HUDSON and J. VINOGRAD, *Nature* 221 (1969) 332.

<sup>13</sup> M. M. K. NASS, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 56 (1966) 1215.

### Mitochondrial RNA

For mitochondrial RNA the situation is far less clear-cut. This is above all due to the fact that both the localization and properties of extramitochondrial RNA's are more complex and less well defined than in the case of DNA. For mitochondrial RNA, moreover, we do not have such nice and distinctive criteria as we have for mitochondrial DNA. Possible criteria to be put are:

1. enrichment on isolation and purification of mitochondria;
2. resistance to digestion if ribonucleases are added to intact isolated mitochondria (impermeability of mitochondrial membranes);

3. sedimentation characteristics different from non-mitochondrial RNA's;
4. chromatographic and/or electrophoretic behaviour different from extramitochondrial RNA;
5. specific base composition and
6. base-sequence complementary to mitochondrial DNA.

Non of these criteria, however, offers unequivocal proof for a mitochondrial origin and/or localization.

Contamination of mitochondrial preparations with extra-mitochondrial RNA is quite a problem also because the RNA-content is very low, especially in animal tissues. Let us consider for instance the contamination with rough endoplasmic reticulum, fragments called microsomes and containing ribosomes. It is impossible

Table II. Sedimentation Characteristics of Mitochondrial Ribosomes and Their RNA-Components

| Authors                  | Organism                        | S value, c. q. molecular weight |                               | References |
|--------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------|
|                          |                                 | mitochondrial ribosomes         | mitochondrial ribosomal RNA's |            |
| <i>Lower Eukaryotes</i>  |                                 |                                 |                               |            |
| SUYAMA                   | <i>Tetrahymena pyriformis</i>   | —                               | 18 S / 14 S                   | 14         |
| KÜNTZEL and NOLL         | <i>Neurospora crassa</i>        | 73 S                            | 23 S / 16 S                   | 15         |
| RIFKIN <i>et al.</i>     | "                               | 81 S                            | 25 S / 19 S                   | 16         |
| DURE <i>et al.</i>       | "                               | —                               | 23 S / 16 S                   | 17         |
| EDELMAN <i>et al.</i>    | <i>Aspergillus nidulans</i>     | —                               | 24 S / 16 S                   | 18         |
| WINTERSBERGER            | <i>Saccharomyces cerevisiae</i> | —                               | 23 S / 16 S                   | 19         |
| ROGERS <i>et al.</i>     | "                               | —                               | 22 S / 18 S / 13 S            | 20         |
| STEINSCHNEIDER           | "                               | —                               | 25 S / 16 S                   | 21         |
| LEON and MAHLER          | "                               | —                               | 22 S / 15 S                   | 22         |
| SCHMITT                  | "                               | 80 S                            | —                             | 23         |
| STEGEMAN <i>et al.</i>   | "                               | 75 S                            | 25 S / 17 S                   | 24         |
| MORIMOTO <i>et al.</i>   | "                               | 80 S                            | —                             | 25         |
| VIGNAIS <i>et al.</i>    | <i>Candida utilis</i>           | 77–80 S                         | —                             | 26         |
| <i>Higher Eukaryotes</i> |                                 |                                 |                               |            |
| ELAEV                    | Rat heart / Ox heart            | 83 S / 63 S                     | —                             | 27         |
| O'BRIEN and KALF         | Rat Liver                       | 55 S                            | —                             | 28         |
| KROON and AAIJ           | Rat Liver                       | —                               | 23 S / 16 S                   | 29         |
| O'BRIEN                  | Rat Liver                       | 70 S / (55 S)                   | —                             | 30         |
| ASHWELL and WORK         | Rat Liver                       | 55 S                            | —                             | 31         |
| AAIJ and BORST           | Rat Liver                       | —                               | 18 S / 12 S                   | 32         |
| SWANSON and DAWID        | <i>Xenopus laevis</i>           | 60 S                            | 21 S / 13 S                   | 33         |
| DUBIN and BROWN          | Hamster cells BHK-21            | —                               | 27 S / 17 S                   | 34         |
| KNIGHT                   | HeLa cells                      | —                               | 28 S / 18 S                   | 35         |
| PERLMAN and PENMAN       | HeLa cells                      | 95 S / 55 S                     | (21 S / 12 S)                 | 36         |

The rapidly growing literature on mitochondrial ribosomes has recently been reviewed by BORST and GRIVELL<sup>37</sup>.

<sup>14</sup> Y. SUYAMA, *Biochemistry* 6 (1967) 2829.

<sup>15</sup> H. KÜNTZEL and H. NOLL, *Nature* 215 (1967) 1340.

<sup>16</sup> M. T. RIFKIN, D. D. WOOD and D. J. L. LUCK, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 58 (1967) 1025.

<sup>17</sup> L. S. DURE, J. L. EPLER and W. E. BARNETT, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 58 (1967) 1883.

<sup>18</sup> M. EDELMAN, I. M. VERMA and U. Z. LITTAUER, *J. Mol. Biol.* 49 (1970) 67.

<sup>19</sup> E. WINTERSBERGER, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 348 (1967) 1701.

<sup>20</sup> P. J. ROGERS, B. N. PRESTON, E. B. TITCHENER and A. W. LINNANE, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 27 (1967) 405.

<sup>21</sup> A. STEINSCHNEIDER, *Biochim. Biophys. Acta* 186 (1969) 405.

<sup>22</sup> S. A. LEON and H. R. MAHLER, *Arch. Biochem. Biophys.* 126 (1968) 305.

<sup>23</sup> H. SCHMITT, *FEBS Letters* 4 (1969) 234.

<sup>24</sup> W. J. STEGEMAN, C. S. COOPER and C. J. AVERS, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 39 (1970) 69.

<sup>25</sup> H. MORIMOTO, A. H. SCRAGG, J. NEKHOROCHEFF, V. VILLA and H. O. HALVORSON, in the press.

<sup>26</sup> P. V. VIGNAIS, J. HUET and J. ANDRÉ, *FEBS Letters* 3 (1969) 177.

<sup>27</sup> I. R. ELAEV, *Biokhimiya* 31 (1966) 234.

<sup>28</sup> T. W. O'BRIEN and G. F. KALF, *J. Biol. Chem.* 242 (1967) 2172.

<sup>29</sup> A. M. KROON and C. AAIJ, in E. C. SLATER, J. M. TAGER, S. PAPA and E. QUAGLIARIELLO (Eds.), *Biochemical Aspects of the Biogenesis of Mitochondria*, Adriatica Editrice, Bari 1968, p. 207.

<sup>30</sup> T. W. O'BRIEN, *Fed. Proc.* 28 (1969) 885.

<sup>31</sup> M. A. ASHWELL and T. S. WORK, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 39 (1970) 204.

<sup>32</sup> C. AAIJ and P. BORST, *Biochim. Biophys. Acta* 217 (1970) 560.

<sup>33</sup> R. F. SWANSON and I. B. DAWID, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 66 (1970) 117.

<sup>34</sup> D. T. DUBIN and R. E. BROWN, *Biochim. Biophys. Acta* 145 (1967) 538.

<sup>35</sup> E. KNIGHT jr., *Biochim. Biophys. Acta* 182 (1969) 562.

<sup>36</sup> S. PERLMAN and S. PENMAN, *Nature* 227 (1970) 132.

<sup>37</sup> P. BORST and L. GRIVELL, *FEBS Letters*, in the press.

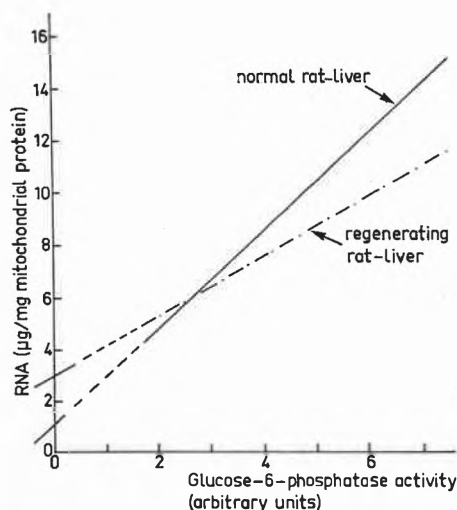


Figure 1. Relation between the RNA-content and glucose-6-phosphatase activity of mitochondrial preparations of normal and regenerating rat-liver. The curves are constructed from the experimental data of different experiments. Methodological details have been described elsewhere<sup>38, 39</sup>

to isolate mitochondria in reasonable quantities completely free of these fragments without damaging the mitochondria in the meantime. To get a rough idea about the degree of contamination of rat-liver mitochondria we have measured the activity of an enzyme specific for the endoplasmic reticulum, glucose-6-phosphatase. If we plot the RNA-content of mitochondrial preparations as a function of the glucose-6-phosphatase activity in these preparations and calculate the content of "real" mitochondrial RNA from the regression-course we get a picture as shown in figure 1. The "real" RNA-content of mitochondria from normal and regenerating liver is very low, in the order of 1 and 3  $\mu\text{g}$  RNA per mg protein respectively. The actual RNA-content of mitochondrial preparations from animal tissues is of the order of 10  $\mu\text{g}$  per mg protein, even after a number of washings and in preparations, which by some authors are considered to be highly purified or pure<sup>28</sup>.

In lower eukaryotes contamination is a less serious problem, because the mitochondria themselves contain more RNA than animal mitochondria and because in general they have a less well-developed reticular system with ribosomes bound to it. This is most likely one of the main reasons why the experimental data for mitochondrial RNA are much more reliable for lower than for higher organisms. In Table II literature data for ribosomes and their RNA's are collected. For the lower eukaryotes there are small discrepancies in sedimentation values, but in most studies additional criteria have been forwarded such as differences with the sedimentation characteristics of the corresponding components outside the mitochondria and differences in base-com-

position. The general idea evolving from these studies is that the mitochondria of lower eukaryotes contain ribosomes with characteristics similar to bacterial ribosomes. This similarity is further supported by the sensitivity of mitochondrial protein synthesis to inhibition by antibiotics specifically acting at the level of the bacterial ribosomes (cf. also Table V).

The situation in higher eukaryotes is much more confusing. The survey of literature data given in Table II clearly shows that there is very little agreement about the characteristics of the particles involved in mitochondrial protein synthesis in animals. This variation mirrors without any doubt the difficulties in obtaining intact ribosomes and ribosomal RNA from animal mitochondria. It should be noticed, however, that the idea that animal mitochondria contain a unique type of very small ribosomes, by some authors designated "miniribosomes",<sup>37</sup> is rapidly gaining ground. However, since the isolation of animal mitochondrial ribosomes which are chloramphenicol-sensitive and active in protein synthesis in a reconstituted system has not yet met with success, the "miniribosome" remains a contentious issue. The sensitivity to chloramphenicol should be put as a necessary condition because it offers the only indication for the mitochondrial origin of the particles involved.

With respect to transfer-RNA mitochondria from *Neurospora crassa* and from rat liver have been shown to contain a set of transfer-RNA's with physicochemical properties differing from the corresponding extra-mitochondrial transfer-RNA's. In *Neurospora crassa* unique transfer-RNA's have been identified for arginine, glutamic acid, histidine, isoleucine, leucine, methionine, phenylalanine, serine, tyrosine and valine; in rat liver for aspartic acid, leucine, serine, tyrosine and valine (see Table III). Concerning messenger-RNA the story can be very short. Rapid labeling of RNA in mitochondria has been described. However, it has never been shown that any mitochondrial RNA species can serve as a messenger in a reconstituted system for protein synthesis.

#### Functions of mitochondrial nucleic acids

The mere fact that mitochondria contain DNA and RNA is of course suggestive for the idea that mitochondria are equipped for replication, transcription and translation. In fact, not the nucleic acids first pointed to these synthetic capacity of the mitochondria, but the early observation by SIMPSON and coworkers<sup>40, 41</sup> that isolated mitochondria are able to incorporate amino acids into protein. After it was firmly established that this incorporation process was a real and intrinsic mitochondrial phenomenon, a large number of studies have

<sup>38</sup> A. M. KROON, *Biochim. Biophys. Acta* 91 (1964) 145.

<sup>39</sup> P. BORST, G. J. C. M. RUTTENBERG and A. M. KROON, *Biochim. Biophys. Acta* 149 (1967) 140.

<sup>40</sup> M. V. SIMPSON and J. R. McLEAN, *Biochim. Biophys. Acta* 18 (1955) 573.

<sup>41</sup> J. R. McLEAN, G. L. COHN, I. K. BRANDT and M. V. SIMPSON, *J. Biol. Chem.* 233 (1958) 657.

Table III. Factors within Mitochondria Involved in Replication, Transcription and Translation

| Factors                            | Type of evidence for localization of these factors and their activities within mitochondria                                                                                                                                                                                                               | Differences with corresponding factors and activities outside mitochondria                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | References           |
|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| DNA                                | Electron microscopy: presence of DNase sensitive fibrils within mitochondria<br>Isolation of DNA with unique properties from isolated mitochondria                                                                                                                                                        | Structural similarities with bacterial nucleoid<br>1) base composition (buoyant density, $T_m$ , direct analysis) in many cases different from nuclear DNA<br>2) conformation<br>3) genetic complexity                                                                                                                                                                                                                  | 2, 42–44             |
| DNA polymerase                     | Incorporation of deoxyribonucleotides into DNA by isolated mitochondria or mitochondrial extracts<br>Identification of product of <i>in vitro</i> incorporation as mitochondrial DNA<br><br>Purification and characterization of the mitochondrial enzyme                                                 | Sensitivity to inhibition by Ethidium bromide and acriflavin<br>1) base composition<br>2) conformation<br>3) genetic complexity<br>1) Specific affinity to homologous mitochondrial DNA as a template<br>2) Association with the mitochondrial membrane                                                                                                                                                                 | 44–49                |
| Polynucleotide ligase              | Incorporation of deoxyribonucleotides into closed circular duplex molecules of mitochondrial DNA by isolated chick liver mitochondria                                                                                                                                                                     | not relevant                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 44                   |
| RNA polymerase                     | Incorporation of ribonucleotides into RNA by isolated mitochondria or mitochondrial extracts                                                                                                                                                                                                              | 1) Sensitivity to inhibition by rifamycin and Ethidium bromide<br>2) RNA synthesized complementary to mitochondrial DNA                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 22, 44, 45, 50–53    |
| Messenger RNA                      | Deduced from ability of isolated mitochondria to incorporate aminoacids into protein and ribonucleotides into RNA                                                                                                                                                                                         | RNA complementary to mitochondrial DNA                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 54, 55               |
| Ribosomes                          | Electron microscopy: presence of RNase sensitive particles within mitochondrial matrix<br>Isolation of ribosomes or ribosomal components from purified mitochondria<br>Incorporation of aminoacids into protein by isolated mitochondria                                                                  | Dimensions of the particles inside mitochondria smaller than outside<br>1) Unique sedimentation characteristics<br>2) Unique pattern of ribosomal proteins<br>Sensitivity to inhibition by <i>e.g.</i> (oxy) tetracycline ( <i>cf.</i> Table V)                                                                                                                                                                         | Table II; 42, 56, 57 |
| Peptidyl-transferase               | Incorporation of aminoacids into protein by isolated mitochondria (puromycin- and sparsomycin sensitive)                                                                                                                                                                                                  | Sensitivity to inhibition by <i>e.g.</i> chloramphenicol, insensitivity to inhibition by <i>e.g.</i> cycloheximide ( <i>cf.</i> Table V)                                                                                                                                                                                                                                                                                | Table V; 42, 58      |
| Transfer-RNA                       | Isolation of transfer-RNA from extracts of highly purified mitochondria<br><br>Deduced from independence of aminoacid incorporation by intact isolated mitochondria of added transfer-RNA                                                                                                                 | 1) formylmethionyl-t-RNA <sup>F</sup> within mitochondria, methionyl-t-RNA <sup>F</sup> outside mitochondria<br>2) Unique physicochemical characteristics shown for<br>a) leut-t-RNA, tyr-t-RNA, asp-t-RNA, val-t-RNA and ser-t-RNA in rat liver<br>b) arg-t-RNA, leut-t-RNA, met-t-RNA, phe-t-RNA, glu-t-RNA, ser-t-RNA, his-t-RNA, tyr-t-RNA, ile-t-RNA and val-t-RNA in <i>Neurospora crassa</i><br><br>not relevant | 42, 59–66            |
| Aminoacyl-transfer-RNA synthetases | Purification of aminoacyl-t-RNA synthetases from extracts of highly purified mitochondria<br><br>Deduced from aminoacid dependent exchange reactions in mitochondrial extracts and from the independence of aminoacid incorporation by intact, isolated mitochondria of added aminoacyl-t-RNA synthetases | Unique physicochemical properties shown for<br>a) asp-t-RNA synthetase, phe-t-RNA synthetase and leu-t-RNA synthetase in <i>Neurospora crassa</i><br>b) leu-t-RNA synthetase in <i>Tetrahymena pyriformis</i><br><br>not relevant                                                                                                                                                                                       | 42, 62, 66           |

been started as to characterize the different steps in the flow of mitochondrial genetic information more precisely, the wellknown dogma of molecular biology serving as the model. Within the scope of this paper it seemed advisable not to bore the reader with the details of all these studies. Instead Table III gives a compilation of the *status quo*; the balance sheet of all components and activities involved in the functioning of mitochondrial nucleic acids. The crucial evidence for the mitochondrial localization of all these factors and activities is summarized in the second column of Table III, whereas in the third column the main differences with the corresponding factors and activities in the cell compartments outside the mitochondria are given. Table III does not pretend to give a complete survey; however, it will be clear from this table that mitochondria are, indeed, actively involved in replication, transcription and translation.

### The contribution of mitochondria to their own biogenesis

It has been outlined in the preceding paragraphs that mitochondria contain DNA and RNA and that these nucleic acids govern mitochondrial replication, transcription and translation activities. It can be concluded from Table III that these activities in mitochondria have many properties in common with the corresponding bacterial pro-

cesses. For example, it is interesting to note that initiation of protein synthesis in mitochondria appears to proceed *via* formylmethionyl-*t*-RNA as has been shown by SMITH and MARCKER<sup>59</sup>. More recently these authors have shown that the difference of mitochondrial and non-mitochondrial initiation is most likely restricted to this formylation and due to the fact that there is no trans-formylase activity in the cellsap<sup>67</sup>.

Since the genetic information content of mitochondria is limited (*cf.* Table I), the contribution of the mitochondria to their own biogenesis has to be limited too. The obvious questions then are: what is this contribution actually; which mitochondrial components are coded for by mitochondrial DNA and which by nuclear DNA; which mitochondrial constituents are synthesized within the mitochondria and which outside?

In principle one can use various experimental approaches to answer these questions. A number of these methods is summarized in Table IV. The genetic approaches (5–8) are for plain reasons applicable mainly in studies with lower eukaryotic organisms. The methods 2, 3 and 5 need the availability of well-defined and characterized mitochondrial proteins as references. The only mitochondrial protein completely fulfilling these criteria so far is cytochrome *c*. It has been shown that cytochrome *c* is *not* a product of mitochondrial synthetic activity. In yeast the structural gene for the apoprotein of cytochrome *c* is part of the nuclear genome<sup>68</sup>. For rat liver it has been shown by pulse-chase experiments that cytochrome *c* is synthesized in the cytoplasm and then transported into the mitochondria<sup>69</sup>.

DNA-RNA hybridization has been used by several authors. The general conclusion to be drawn from these

Table IV. Experimental Approaches to the Intracellular Localization of the Genetic Information for Different Mitochondrial Components

|                                                                                                                     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. DNA-RNA hybridization                                                                                            |
| 2. Characterization of the products of <i>in vitro</i> mitochondrial protein synthesis                              |
| 3. Pulse-chase experiments <i>in vivo</i>                                                                           |
| 4. Differential inhibition of the <i>in vivo</i> synthesis of mitochondrial proteins with antibacterial antibiotics |
| 5. Correlation of aminoacid replacements in mitochondrial proteins with mutational changes in mitochondrial DNA     |
| 6. Correlation of mutations affecting mitochondrial processes with mutational changes in mitochondrial DNA          |
| 7. Localization of the structural genes of mitochondrial proteins on nuclear DNA                                    |
| 8. Search for mitochondrial enzymes in cells lacking functionally active mitochondrial DNA                          |

For more detailed information and discussion see ref's 2 and 42.

- <sup>42</sup> A. M. KROON, in A. LIMA-DE-FARIA (Ed.), *Handbook of Molecular Cytology*, North-Holland, Amsterdam 1969, p. 943.
- <sup>43</sup> M. M. K. NASS, *Science* 165 (1969) 25.
- <sup>44</sup> P. BORST, in P. L. MILLER (Ed.), *Control of Organelle Development*, University Press, Cambridge 1970, p. 201.
- <sup>45</sup> A. M. KROON and H. DE VRIES, in N. BOARDMAN, R. SMILLIE and A. W. LINNANE (Eds.), *Autonomy and Biogenesis of Mitochondria and Chloroplasts*, North-Holland, Amsterdam, in the press.
- <sup>46</sup> G. F. KALF and J. J. CH'IH, *J. Biol. Chem.* 243 (1968) 4904.
- <sup>47</sup> S. R. SCHULZ and S. NASS, *FEBS Letters* 4 (1969) 13.
- <sup>48</sup> R. R. MEIJER and M. V. SIMPSON, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 34 (1969) 238.
- <sup>49</sup> A. IWASHIMA and M. RABINOWITZ, *Biochim. Biophys. Acta* 178 (1969) 283.
- <sup>50</sup> Y. SUYAMA and J. EYER, *J. Biol. Chem.* 243 (1968) 320.
- <sup>51</sup> E. KNIGHT jr., *Biochemistry* 8 (1969) 5089.
- <sup>52</sup> P. BORST and C. AAIJ, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 34 (1969) 358.
- <sup>53</sup> C. AAIJ, C. SACCONI, P. BORST and M. N. GADELETA, *Biochim. Biophys. Acta* 109 (1970) 373.
- <sup>54</sup> B. ATTARDI and G. ATTARDI, *Nature* 224 (1969) 1079.
- <sup>55</sup> S. COMOROSAN, A. GASPAR and D. SANDRU, *Biochim. Biophys. Acta* 166 (1968) 394.
- <sup>56</sup> H. KÜNTZEL, *J. Mol. Biol.* 40 (1969) 315.
- <sup>57</sup> H. KÜNTZEL, *Nature* 222 (1969) 142.
- <sup>58</sup> A. M. KROON and H. DE VRIES, in P. L. MILLER (Ed.), *Control of Organelle Development*, University Press, Cambridge 1970, p. 181.
- <sup>59</sup> A. E. SMITH and K. A. MARCKER, *J. Mol. Biol.* 38 (1968) 241.
- <sup>60</sup> J. B. GALPER and J. E. DARNELL, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 34 (1969) 205.
- <sup>61</sup> J. L. EPLER and W. E. BARNETT, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 28 (1967) 328.
- <sup>62</sup> Y. SUYAMA and H. EYER, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 28 (1967) 746.
- <sup>63</sup> D. H. BROWN and G. D. NOVELLI, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 31 (1968) 262.
- <sup>64</sup> M. M. K. NASS and C. A. BUCK, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* 62 (1969) 506.
- <sup>65</sup> J. L. EPLER, *Biochemistry* 8 (1969) 2285.
- <sup>66</sup> C. A. BUCK and M. M. K. NASS, *J. Mol. Biol.* 41 (1960) 67.

<sup>67</sup> K. A. MARCKER and A. E. SMITH, *Bull. Soc. Chim. Biol.* 51 (1969) 1453.

<sup>68</sup> F. SHERMAN, J. W. STEWART, E. MARGOLIASH, J. PARKER and W. CAMPBELL, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.* 55 (1966) 1498.

<sup>69</sup> N. F. CONZÁLEZ-CADAVID and P. N. CAMPBELL, *Biochem. J.* 105 (1967) 443.

studies is that the mitochondrial ribosomal RNA's and at least a number of mitochondrial transfer-RNA's are coded for by mitochondrial DNA<sup>2, 32, 33, 44</sup>. So far the hybridization method is a very useful tool for localizing genetic information. However, the method as such has its restrictions. For example it will be completely impossible to proof by this method that a RNA molecule of a base-sequence complementary to mitochondrial DNA is intact and not a fragment of a larger molecule. It is, therefore, not allowed to relate this base-complementarity to the physicochemical properties of the native molecule.

The method of differential inhibition of the *in vivo* synthesis of mitochondrial proteins with antibacterial antibiotics and other drugs lacks a number of the difficulties adhering to the other approaches and this method has been used quite successfully with a variety of organisms. The possibilities and limitations of this method will be illustrated in the next paragraph.

#### Differential inhibition of RNA- and protein synthesis; studies with mammalian cells and tissues

It has been known for a long time already that mitochondrial protein synthesis is strongly inhibited by

chloramphenicol. Chloramphenicol and a large number of other antibiotics and intercalating dyes have been used both *in vivo* and *in vitro* for the specific inhibition of the mitochondrial synthetic processes, leaving the extramitochondrial processes unaffected. By using these inhibitors in whole cell-systems or intact multicellular organisms one is able to look for inhibitions at the level of enzyme activity. Specially because purification and physicochemical characterisation of the products of mitochondrial protein synthesis gives great difficulties, the indirect method using inhibitors is advantageous. We have been working along this line for a long time already using a wide variety of inhibitors. A summary of our work is given in Table V. Only the principles and general implications of this work will be discussed here. The reader interested in more details may consult the references 42, 45, 58 and 70-74.

We have been working with isolated mitochondria, cultured rat-heart cells and regenerating liver. Inhibitors acting at the level of transcription have been tested as well as those acting at the level of translation. If we concentrate on the latter group in Table V, it is clear that the following conclusions can be drawn:

1. Antibiotics inhibiting bacterial growth by specifically interfering with the function of the bacterial ribo-

Table V. Effects of Various Inhibitors on the Biosynthetic Activities of Mitochondria of Rat Tissues *in vivo* and *in vitro*  
All experimental details have been described elsewhere (see ref's 70-74)

| Inhibitor                                   | Mitochondrial Protein synthesis <i>in vitro</i> |                      | Specific Inhibition of Cytochrome c oxidase formation |                    |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------|--------------------|
|                                             | Intact Mitochondria                             | Swollen Mitochondria | Cultured Heart Cells                                  | Regenerating Liver |
| <i>Acting at the level of transcription</i> |                                                 |                      |                                                       |                    |
| Actinomycin D                               | —                                               | +                    | 0                                                     | 0                  |
| Rifampicin                                  | +                                               | +                    | —                                                     | 0                  |
| Ethidium Bromide                            | ++                                              | ++                   | ++                                                    | +                  |
| 3,6-diamino-10-methylacridine (euflavin)    | ++                                              | ++                   | ++                                                    | ++                 |
| 3,6-diamino acridine (proflavin)            | +                                               | +                    | cytotoxic                                             | 0                  |
| 9-amino acridine                            | —                                               | —                    | cytotoxic                                             | 0                  |
| <i>Acting at the level of translation</i>   |                                                 |                      |                                                       |                    |
| D(-)threo Chloramphenicol                   | ++                                              | ++                   | ++                                                    | ++                 |
| L(+ )threo Chloramphenicol                  | —                                               | —                    | —                                                     | 0                  |
| D(+ )threo Thiamphenicol                    | ++                                              | ++                   | ++                                                    | ++                 |
| Erythromycin                                | —                                               | ++                   | —                                                     | 0                  |
| Oleandomycin                                | —                                               | ++                   | —                                                     | 0                  |
| Carbomycin                                  | ++                                              | ++                   | ++                                                    | 0                  |
| Lincomycin                                  | —                                               | +                    | —                                                     | 0                  |
| Streptomycin                                | +                                               | +                    | +                                                     | 0                  |
| Tetracycline                                | ++                                              | ++                   | ++                                                    | 0                  |
| Oxytetracycline                             | ++                                              | ++                   | ++                                                    | ++                 |
| Puromycin                                   | ++                                              | ++                   | 0                                                     | 0                  |
| Sparsomycin                                 | ++                                              | ++                   | 0                                                     | 0                  |
| Anisomycin                                  | —                                               | 0                    | 0                                                     | 0                  |
| Cycloheximide                               | —                                               | —                    | +                                                     | 0                  |

++ = 50 to 100% inhibition; + = 20 to 50% inhibition; — = no inhibition; 0 = not tested

<sup>70</sup> A. M. KROON and R. J. JANSEN, *Biochim. Biophys. Acta* 155 (1968) 629.

<sup>71</sup> A. M. KROON, in TH. BÜCHER and H. SIES (Eds.), *Inhibitors, Tools in Cell Research*, Springer-Verlag, Berlin 1969, p. 159.

<sup>72</sup> H. DE VRIES and A. M. KROON, *Biochim. Biophys. Acta* 204 (1970) 531.

<sup>73</sup> H. DE VRIES and A. M. KROON, *FEBS Letters* 7 (1970) 347.

<sup>74</sup> A. M. KROON, in E. QUACLIARIELLO (Ed.), *Atti del Seminario di Studi Biologici*, vol. IV, Adriatica Editrice, Bari 1969, p. 9.

- somes are also strong inhibitors of protein synthesis by isolated mitochondria (chloramphenicol, thiamphenicol, carbomycin, the tetracyclines).
2. In the case of chloramphenicol the inhibition is specific for the antibacterial isomer, L(+)-*threo* chloramphenicol being inactive.
  3. The apparent resistance of mitochondrial protein synthesis to erythromycin, oleandomycin and lincomycin is due to the impermeability of the mitochondrial membrane to these antibiotics. If the permeability is altered the mitochondria become sensitive (swollen mitochondria).
  4. Mitochondrial protein synthesis is resistant to inhibition by antibiotics specifically acting at the level of the 80S cytoplasmic ribosomes (cycloheximide, anisomycin).
  5. Using the formation of enzymatically active cytochrome *c* oxidase as a marker for the biogenesis of functionally active mitochondria it can be seen that those antibiotics inhibiting protein synthesis by intact isolated mitochondria also prevent the formation of this enzyme both in the cultures of beating heart-cells and (as far as tested) during liver regeneration.
  6. From the inhibitions shown it *may only be concluded* that mitochondrial translation is necessary for the formation of active cytochrome *c* oxidase and *not* that the apoenzyme is synthesized within the mitochondria. This is even most likely not the case as can be concluded from the fact that heart-cell cultures, made deficient in cytochrome *c* oxidase by a chloramphenicol-treatment, remain deficient if the chloramphenicol in the medium is replaced by cycloheximide, whereas cytochrome *c* oxidase formation resumes if the chloramphenicol treatment is stopped after a certain time of culturing.

These experiments have a number of implications that, in the context of this paper, may well be formulated more or less as statements. They are, of course, still prone to and subject of careful investigations.

- a) The biosynthesis of at least a number of mitochondrial enzymes is dependent on the activity of both the mitochondrial and the extramitochondrial protein synthetic machinery.
- b) Inhibition of mitochondrial translation activity leading to the decrease or absence of a mitochondrial structural protein or enzyme does not justify the conclusion that the genetic information for this protein is present in mitochondrial DNA.
- c) Antibiotics acting at the level of the bacterial ribosome will interfere with normal eukaryotic cell functions unless they are unable to enter the mitochondria.
- d) Toxic effects in man of antibiotics interfering with bacterial protein synthesis should be related to the impaired biogenesis of mitochondria.
- e) Newly developed antibiotics interfering with bacterial protein synthesis should be tested on their inhibitory effects on mitochondrial synthetic activities.

### Perspectives

The aim of the present paper was to pinpoint the main problems in the search for the mechanism of mitochondrial biogenesis. It will be clear that many of these problems are not at all solved as yet, but it seems justified to expect that further work along the lines delineated will lead to a better understanding in the next few years. One of the most intriguing and challenging problems will undoubtedly be to unravel why mitochondria in lower organisms and plants contain so much more genetic information to perform (as far as we can see now) the same main functions as animal mitochondria, namely the effective generation and conservation of energy.

### Acknowledgement

I wish to thank my colleague Dr. H. DE VRIES for his encouragement, helpful discussions and criticism.

## 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

## Photolyse von 9,10-Äthanoanthracen-11-on (I) \*

### Summary

The photochemically induced transformation of the ketone I to Anthracene (II) and Dianthracene (III) is described.

Zyklische Ketone sind verschiedenen photochemisch ausgelösten Reaktionen zugänglich<sup>1</sup>. In diesem Zusammenhang wurde das Verhalten von 9,10-Äthanoanthracen-11-on (I)<sup>2,3</sup> untersucht. Als Strahlenquelle diente ein wassergekühlter Quecksilber-Hochdruckbren-

ner Q 81<sup>4</sup> (maximale Lichtemission bei 366 nm). In ätherischer oder benzolischer Lösung und Stickstoffatmosphäre fiel im Laufe der Bestrahlung ein kristalli-

\* Eingegangen am 9. März 1971.

<sup>1</sup> Vgl. zusammenfassende Darstellung: R. SRINIVASAN, *Advances Photochem.* 1 (1963) 83.

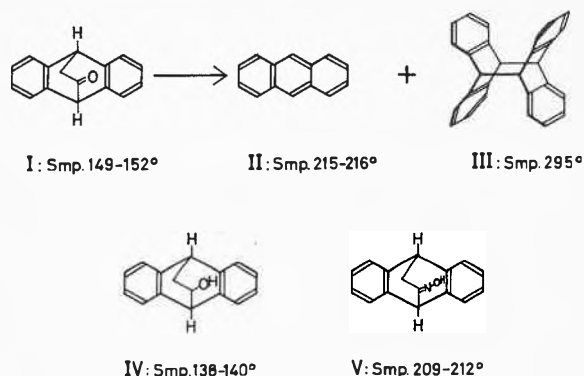
<sup>2</sup> J. V. HALLUM, University Microfilms (Ann Arbor, Mich.) Publ. No. 4065, *Diss. Abstr.* 12 (1952) 650; *Chem. Abstr.* 47 (1953) 8059 h.

<sup>3</sup> S. WAWZONEK und J. V. HALLUM, *J. Org. Chem.* 18 (1953) 288.

<sup>4</sup> Herstellerfirma: Quarzlampengesellschaft mbH, Hanau.

siertes Produkt aus, das sich als Dianthracen (III) erwies. Die Mutterlauge wurde mit dem Reagens von GIRARD und SANDULESCO<sup>5</sup> in ketonische und nicht-ketonische Anteile zerlegt. Aus der Keton-Fraktion ließ sich das Ausgangsmaterial zurückgewinnen. Die mit dem Reagens nicht in Reaktion getretene Fraktion lieferte Anthracen (II). Nach 8stündiger Bestrahlung waren die Ausbeuten wie folgt: 49,3% unverändertes Ausgangsmaterial, 3,6% II und 18,4% III. (In den Zahlen sind die Kristallisationsmutterlaugen nicht berücksichtigt.) Da Anthracen unter der Wirkung von UV-Licht in Dianthracen übergeht, ist anzunehmen, daß der photolytische Zerfall von I primär zu Anthracen führt, das anschließend zu III dimerisiert wird. Eine Verbindung, welche die beiden Brücken-C-Atome enthält, konnte aus den Photolyseprodukten nicht gefaßt werden.

<sup>5</sup> A. GIRARD und G. SANDULESCO, *Helv. Chim. Acta* 19 (1936) 1095.



Sowohl der Alkohol IV als auch das Oxim V blieben unter den beschriebenen Bedingungen der Bestrahlung unverändert.

U. STAUSS, H. P. HÄRTER und O. SCHINDLER  
Forschungsinstitut Dr. A. Wander AG, Bern

## Die Umlagerung substituierter Aminoacrylderivate\*

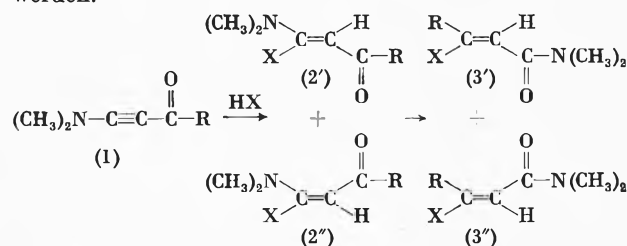
### Summary

The addition of proton acids as HF, HCl, HBr and HOAc to acetylenes of the type  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}-\text{R}$  (1) yields, after rearrangement of the very instable primary adducts (2), the  $\beta$ -substituted acrylamides (3). The rate of the rearrangement depends both on the nature of the halogen and the carbonyl substituent R: It increases in the series  $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} \cong \text{OAc}$  and decreases in the series  $\text{R}=\text{H} > \text{CH}_3 > \text{OCH}_3$ . The rearrangement is catalysed by traces of acid.

### Einleitung

Acetylene mit Elektronendonator- (Push-) und Elektronenakzeptorgruppen (Pull-Gruppen)<sup>3,4</sup> des Typs (1) sind sehr reaktive Verbindungen, die sich mit zahlreichen Elektrophilen, Nukleophilen und Cycloadditionspartnern umsetzen<sup>5</sup>. So addiert 3-Dimethylaminopropinal (1a) bei  $-20^\circ$  HCl oder Eisessig in exothermer Reaktion, wobei (2a, X=Cl) spektroskopisch nachgewiesen werden kann, doch lagern sich die Addukte (2) bei Raumtemperatur in die Säureamide (3) um<sup>1,5,6</sup>.

Analog erhält man beim Erhitzen von 3-Methoxy-3-dimethylamino-prop-2-en-1-al (2a, X=OCH<sub>3</sub>) den isomeren *trans*-3-Dimethylamino-acrylsäuremethylester. Im folgenden sollen Untersuchungen über die Addition von Säuren an die Acetylene (1) sowie die Umlagerung der dabei gewonnenen Addukte (2) kurz mitgeteilt werden.



### Addition von Säuren an die Acetylene (1)

Die Acetylene (1a), (1b) und (1c) addieren Säuren wie HF, HCl, HBr und HOAc unter schonenden Bedingungen ( $-30$  bis  $0^\circ$ ), wobei die Addukte (2) mit guter Ausbeute gebildet werden (vgl. Tabelle 1). Die Reaktionsfähigkeit der Acetylene sinkt in der Reihe (1a)  $>$  (1b)  $>$  (1c): So setzen sich (1a) und (1b) mit HF um, während im Falle von (1c) kein definiertes Additionsprodukt nachgewiesen werden kann.

Die Konfiguration der HF-Addukte wird durch die NMR-Spektren bewiesen, da sich die Kopplungskonstanten von Fluor mit *cis*- bzw. *trans*-ständigen Vinylprotonen deutlich unterscheiden: Im NMR-Spektrum von (2'a, X=F) (Abb. 1) wird das Signal des Vinyl-

\* Eingegangen am 15. März 1971. 2. Mitteilung<sup>1,2</sup>.

<sup>1</sup> 1. Mitteilung: M. NEUENSCHWANDER und K. HAFNER, *Angew. Chem.* 80 (1968) 444; *Angew. Chem. Intern. Ed.* 7 (1968) 460.

<sup>2</sup> Wir danken Herrn Prof. Dr. K. HAFNER für die Erlaubnis, die Untersuchungen über die Umlagerung substituierter Aminoacrylderivate in Bern weiterzuführen.

<sup>3</sup> K. HAFNER und M. NEUENSCHWANDER, *Angew. Chem.* 80 (1968) 443; *Angew. Chem. Intern. Ed.* 7 (1968) 459.

<sup>4</sup> Weitere Synthesen vgl. R. GOMPPER und G. SEYBOLD, *Angew. Chem.* 80 (1968) 804; M. E. KÜHNE und P. J. SHEERAN, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 4406; T. SASAKI und A. KOJIMA, *J. Chem. Soc.* 1970, 476.

<sup>5</sup> H. J. GAIS, K. HAFNER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2641.

<sup>6</sup> Eine analoge Umlagerung wurde auch bei der Umsetzung von N-Alkyl-5-phenyl-isoxazoliumsalzen mit Natriumacetat beobachtet: R. B. WOODWARD und R. A. OLOFSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 1007; *Tetrahedron Suppl.* 7 (1966) 415.



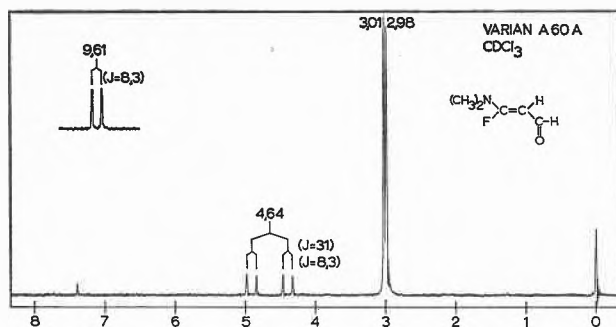


Abb. 1. NMR-Spektrum von 3-Fluor-3-dimethylamino-acrolein (2'a, X = F)

protons durch den Fluorkern in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 31 Hz aufgespalten, was nur mit einer *trans*-Stellung der beiden Kerne zu vereinbaren ist. Infolge der zusätzlichen Aufspaltung durch das Aldehyd-Proton resultieren die beiden Dublette mit

Zentrum bei 4,64 ppm. NMR-spektroskopische Untersuchungen der bei  $-20^{\circ}$  gewonnenen Verbindungen ergeben keine Anhaltspunkte für das Auftreten von *cis*-Addukten.

3-Chlor-3-dimethylamino-acrylderivate entstehen in praktisch quantitativer Reaktion beim Umsatz der Acetylene (1) mit einer Lösung von HCl in absolutem Tetrahydrofuran bei  $0^{\circ}$ . Die Verbindungen lassen sich durch Tieftemperaturkristallisation reinigen und sind in Lösung nur in Gegenwart von wenig Acetylen (1), das Säurespuren abfängt, ein bis zwei Tage (2a, X = Cl; 2b, X = Cl) bzw. einige Stunden (2c, X = Cl) haltbar.

Noch erheblich reaktiver sind die durch Addition von HBr bzw. Essigsäure an die Acetylene (1) entstehenden 3-Brom-3-dimethylaminoacrylderivate bzw. 3-Acetoxy-3-dimethylamino-acrylderivate (2): In beiden Fällen können nur die Addukte (2c) nachgewiesen (X = Br) bzw. isoliert werden (X = OAc), während sich die aus den Acetylenen (1a) und (1b) gewonnenen Verbindun-

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Addukte (2) von Säuren HX an die Acetylene (1)

| Verbindung                                                                                                                               | UV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) $\lambda_{\text{max}}$ (nm); $\epsilon$ | IR «Carbonylbereich» $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )      | NMR $\delta$ (ppm) (Lösungsmittel)                                                                              |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{F})=\text{C}-\text{C}-\text{H}$<br>$\text{F}$<br>(2'a, X = F)                                    | 278; 31700                                                              | 1619<br>( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )                 | 9,61/D ( $J=8,3$ )/1H<br>4,64/2D ( $J=31$ ; $J'=8,3$ )/1H<br>3,01/S<br>2,98/S } total 6H<br>( $\text{CDCl}_3$ ) |
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{F})=\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3$<br>$\text{F}$<br>(2'b, X = F)                                 | 278; 17100                                                              | 1720<br>1643<br>1601<br>( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) | 4,62/D ( $J=35$ )/1H<br>2,98/S<br>2,95/S } total 6H<br>2,23/S<br>2,17/S } total 3H<br>( $\text{CDCl}_3$ )       |
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{C}-\text{H}$<br>$\text{O}$<br>(2a, X = Cl)                                  | 297                                                                     | 1651<br>1597<br>( $\text{CCl}_4$ )                   | 9,55/D ( $J=7$ )/1H<br>5,14/D ( $J=7$ )/1H<br>3,16/S/6H<br>( $\text{CCl}_4$ )                                   |
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3$<br>$\text{O}$<br>(2b, X = Cl)<br><i>cis-trans</i> -Gemisch  | 298                                                                     | 1663<br>1638<br>( $\text{CCl}_4$ )                   | 5,30/S<br>5,20/S } total 1H<br>3,08/S<br>3,07/S } total 6H<br>2,05/S<br>1,98/S } total 3H<br>( $\text{CCl}_4$ ) |
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{C}-\text{OCH}_3$<br>$\text{O}$<br>(2c, X = Cl)<br><i>cis-trans</i> -Gemisch | 280                                                                     | 1749<br>1666<br>( $\text{CCl}_4$ )                   | 4,88/S<br>4,76/S } total 1H<br>3,56/S/3H<br>3,04/S/6H<br>( $\text{CCl}_4$ )                                     |
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{Br})=\text{CH}-\text{C}-\text{OCH}_3$<br>$\text{O}$<br>(2c, X = Br)<br><i>cis-trans</i> -Gemisch |                                                                         |                                                      | 5,20/S<br>4,95/S } total 1H<br>3,58/S/3H<br>3,09/S<br>3,02/S } total 6H<br>( $\text{CCl}_4$ )                   |
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}(\text{AcO})=\text{CH}-\text{C}-\text{OCH}_3$<br>$\text{O}$<br>(2c, X = OAc)                            | 274                                                                     | 1788<br>1702<br>1667<br>1618<br>( $\text{CCl}_4$ )   | 4,33/S/1H<br>3,53/S/3H<br>2,90/S/6H<br>2,29/S/3H<br>( $\text{CCl}_4$ )                                          |

Tabelle 2. Übersicht über die Addition von Säuren HX an die Acetylene (1) sowie die Umlagerung substituierter 3-Dimethylaminoacrylderivate (2)

| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{R} \end{array}$<br>(1) | HX   | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N}-\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{X} \quad \text{O} \end{array}$<br>(2') | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{X} \quad \text{O} \end{array}$<br>(2'') | Ausbeute (2)<br>% | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{X} \quad \text{O} \end{array}$<br>(3') | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \parallel \\ \text{X} \quad \text{O} \end{array}$<br>(3'') | Ausbeute <sup>9</sup> (3)<br>% |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
| (a) R = H                                                                                                        | HF   | 100                                                                                                                                              | : 0                                                                                                                                                 | 65                | —                                                                                                                                                | —                                                                                                                                                   | —                              |
| (b) R = CH <sub>3</sub>                                                                                          | HF   | 100                                                                                                                                              | : 0                                                                                                                                                 | 61                | —                                                                                                                                                | —                                                                                                                                                   | —                              |
| (c) R = OCH <sub>3</sub>                                                                                         | HF   | keine definierte Addition                                                                                                                        |                                                                                                                                                     | —                 | —                                                                                                                                                | —                                                                                                                                                   | —                              |
| (a) R = H                                                                                                        | HCl  | 1 Isomer                                                                                                                                         |                                                                                                                                                     | > 80              | 0                                                                                                                                                | : 100                                                                                                                                               | 80                             |
| (b) R = CH <sub>3</sub>                                                                                          | HCl  | 2 Isomere                                                                                                                                        | 65 : 35                                                                                                                                             | > 80              | 2 Isomere                                                                                                                                        | 65 : 35                                                                                                                                             | 68                             |
| (c) R = OCH <sub>3</sub>                                                                                         | HCl  | 2 Isomere                                                                                                                                        | 83 : 17                                                                                                                                             | > 70              | —                                                                                                                                                | —                                                                                                                                                   | —                              |
| (a) R = H                                                                                                        | HBr  | nicht isolierbar                                                                                                                                 |                                                                                                                                                     |                   | 0                                                                                                                                                | : 100                                                                                                                                               | 25                             |
| (b) R = CH <sub>3</sub>                                                                                          | HBr  | nicht isolierbar                                                                                                                                 |                                                                                                                                                     |                   | 2 Isomere                                                                                                                                        | 62 : 38                                                                                                                                             | 15                             |
| (c) R = OCH <sub>3</sub>                                                                                         | HBr  | 2 Isomere                                                                                                                                        | 68 : 32                                                                                                                                             | > 70              | —                                                                                                                                                | —                                                                                                                                                   | —                              |
| (a) R = H                                                                                                        | HOAc | nicht nachweisbar                                                                                                                                |                                                                                                                                                     |                   | 100                                                                                                                                              | : 0                                                                                                                                                 | 81                             |
| (b) R = CH <sub>3</sub>                                                                                          | HOAc | nicht nachweisbar                                                                                                                                |                                                                                                                                                     |                   | 1 Isomer                                                                                                                                         |                                                                                                                                                     | 95                             |
| (c) R = OCH <sub>3</sub>                                                                                         | HOAc | ein Isomer                                                                                                                                       |                                                                                                                                                     | > 80              | —                                                                                                                                                | —                                                                                                                                                   | —                              |

gen selbst bei  $-20^\circ$  sehr rasch zu Säureamiden (3) umlagern.

Die Konfiguration der durch Addition von HCl, HBr und HOAc an die Acetylene (1) gewonnenen Addukte (2) (vgl. Tabelle 1) kann bisher auf Grund der spektroskopischen Befunde nicht eindeutig abgeleitet werden<sup>7</sup>.

#### Umlagerung der Aminoacrylderivate (2)

3-Halogen- bzw. 3-Acetoxy-3-dimethylamino-acrylverbindungen (2) zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität aus: Die Umlagerung der Addukte von HCl und HOAc an die Acetylene (1a) und (1b) führt mit guter Ausbeute zu den Säureamiden (3a, X=Cl, OAc) und (3b, X=Cl, OAc), während die entsprechenden Bromderivate (3a, X=Br) und (3b, X=Br) nur mit mäßiger Ausbeute zugänglich sind. Die bisherigen Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Umlagerungstendenz der Acrylderivate (2) steigt qualitativ in der Reihe  $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} \cong \text{OAc}$ : Während die 3-Fluor-3-dimethylamino-acrylderivate (2'a, X=F) und (2'b, X=F) auch beim Erhitzen keine Umlagerung zu Säureamiden eingehen, können die entsprechenden Chlorverbindungen (2a, X=Cl) und (2b, X=Cl) bei schonendem Arbeiten isoliert werden, lagern sich aber bei Raumtemperatur leicht um. Dagegen sind die Addukte (2a) und (2b) von HBr oder Essigsäure nicht isolierbar.

<sup>7</sup> Eine Bestimmung der Konfiguration der Addukte (2) sowie der Säureamide (3) mittels des Kern-Overhauser-Effekts ist geplant.

- Die Umlagerungsgeschwindigkeit ist vom Substituenten R der Carbonylgruppe abhängig und sinkt in der Reihe (2a)  $\gg$  (2b)  $\gg$  (2c). Insbesondere gehen die Acrylsäuremethylester (2c) keine Umlagerung ein, sondern zersetzen sich bei längerem Stehen bei Raumtemperatur<sup>8</sup>.
- Die Umlagerung wird durch Säure katalysiert: So sind 3-Chlor-3-dimethylamino-acrolein (2a, X=Cl) und 4-Chlor-4-dimethylamino-but-3-en-2-on (2b, X=Cl) in Gegenwart von wenig Acetylen (1) in Lösung einige Tage haltbar, lagern sich aber nach Entfernung des Acetylens oder bei Zugabe eines geringen HCl-Überschusses spontan um.
- Über den stereochemischen Verlauf der Umlagerung können keine endgültigen Aussagen gemacht werden, da eine sichere Bestimmung der Konfiguration der Addukte (2) und der Säureamide (3) noch aussteht<sup>7</sup>.

Mit dem weiteren Studium der Reaktion sind wir zur Zeit beschäftigt.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 233370) für die Unterstützung der Arbeit.

M. NEUENSCHWANDER<sup>10</sup> und A. NIEDERHAUSER  
Institut für Organische Chemie der Universität Bern

<sup>8</sup> Auf Grund der NMR-Spektren entstehen komplexe Produktgemische, die nicht untersucht wurden.

<sup>9</sup> Von allen beschriebenen 3-Halogen-N,N-dimethyl-acrylamiden bzw. 3-Acetoxy-N,N-dimethyl-acrylamiden (3) wurden korrekte Analysendaten erhalten.

<sup>10</sup> Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität, Erlachstraße 9a, 3000 Bern 9.

## Etude de la séparation rapide de traces métalliques sur le verre sodocalcique

### Summary

We propose for the rapid separation of metal traces, the use of soda lime glass. The basis of the separation and the optimum conditions are described. It is possible to separate by a static method (Batch method) the elements such as  $K^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  as well as  $Na^+$  and  $Ca^{2+}$  on glass previously treated by a solution of  $LiOH$ . The exchange capacity is of the order of  $10^{-3}$  meq/g.

### Introduction

L'analyse chimique de traces de métaux exige des moyens de séparation toujours plus rapides tout en permettant une préconcentration de ces traces. Aussi, avons nous envisagé l'étude de l'emploi du verre sodocalcique en poudre comme agent de séparation, par une méthode statique («Batch method»), car il pouvait répondre à ces exigences.

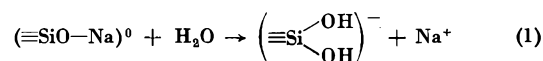
En effet, très anciennement déjà des composés semblables, naturels du type silico-aluminates (zéolites) ou plus récemment artificiel du type gel de silice (xérogel), ont été reconnus comme ayant des propriétés adsorbantes ou échangeuses d'ions vis-à-vis des éléments, de composés minéraux et organiques.

Le verre qui par définition est constitué principalement de silice polymérisée et présentant un réseau absent de symétrie, a beaucoup été étudié ces dernières années. Toutefois, en 1932 déjà, ZACHARIASEN<sup>1</sup> a démontré la présence indispensable d'une certaine quantité d'oxydes alcalins et alcalino-terreux pour assurer la stabilité thermodynamique du verre par leurs propriétés dépolymérisantes. En effet, ces oxydes appelés par la suite «network modifiers» (modificateurs de réseau cristallin) rompent, en cédant leur oxygène au squelette du verre, les liaisons entre un atome de Si et un atome de O et s'intègrent au réseau du verre. Cette action, dépolymérisante, entraîne un changement dans les propriétés physique et chimiques du verre dont l'une, plus spécialement décrite par ISARD<sup>2</sup>, est à la base du mécanisme intéressant le fonctionnement de l'électrode de verre.

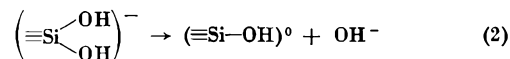
La présence constante de groupements OH à la surface des composés siliciques et notamment du verre, même à haute température, a été étudiée par divers auteurs par spectrométrie d'absorption IR<sup>3</sup>. De même, il a été démontré que l'existence de liaisons rompues sur cette surface est à l'origine de sa grande activité vis-à-vis de nombreux composés à l'état solide, liquide

ou gazeux<sup>4, 5, 6, 7, 8</sup>. Notre attention c'est toutefois portée sur les solutions aqueuses d'acides, de bases et de sels et ceci en relation avec la séparation plus spécialement des particules à propriétés cationiques. GREBENSHCHIKOV<sup>9</sup> constata en 1937 qu'un film protecteur se forme à la surface du verre au contact de l'eau pure ou d'une solution acide. Les études de DUBROVSKII<sup>10</sup> permirent d'émettre l'hypothèse de la formation de gel de silice. Cette hypothèse fut confirmée par ASOLO et DE LAJARTE<sup>11</sup> qui, après examen des spectres d'adsorption IR, montrèrent qu'une fibre de verre trempée dans l'acide chlorhydrique révèle une structure analogue à celle d'un gel de silice. Cette pellicule autoprotectrice bloque ainsi la réaction de dégradation. L'action de bases fortes sur la surface des verres est assez bien connue par ses effets corrosifs (dégradation du réseau du verre par rupture des liaisons Si-O).

WEYL<sup>12</sup> a observé qu'une plaquette de verre sodocalcique immergée dans l'eau présente instantanément un potentiel de surface négatif. Il explique ce phénomène par l'augmentation du nombre de coordination du silicium des groupements ( $\equiv Si-ONa$ ) de surface, qui passe de Si (IV) à Si (V) ou (VI). La réaction serait due à une attaque du verre par l'eau selon:



Cette réaction fut dénommée «dealcanisation» du verre. Les ions hydroxydes de surface joueraient un rôle important dans la mouillabilité du verre par les composés organiques et les électrolytes en se liant à tous les radicaux positifs. Cette hypothèse expliquerait les raisons pour lesquelles une eau pure, au contact d'un verre sodocalcique, voit son pH augmenter. En effet, si l'on admet que la réaction (1) est suivie de la réaction (2):



<sup>4</sup> R.K. ILER, *The Colloid Chemistry of Silicates and Silica*, Cornell University Press, New York 1955.

<sup>5</sup> J.M. FLORENCE et Coll., *J. Res. NBS* 45 (1950) 121.

<sup>6</sup> S. ANDERSON et Coll., *Surface Sci.* 2 (1964) 252.

<sup>7</sup> G. HOCHSTRASSER et Coll., *Helv. Physica Acta* 39 (1966) 189.

<sup>8</sup> J. BEAUDOIN, Thèse ès-sciences physiques, Université de Paris (1966).

<sup>9</sup> I.V. GREBENSHCHIKOV, *Theoretical Electrochemistry*, Leningrad University Press (1930), et *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel Khim. Nauk.* 1 (1937) 3.

<sup>10</sup> V.A. DUBROVSKII et Coll., *Structure of Glass, Proceedings of the Third Conference of Glass State, Leningrad* (1959).

<sup>11</sup> J. ASOLO et Coll., *Sixth International Congress on Glass*, vol. I, Plenum Press, New York 1962.

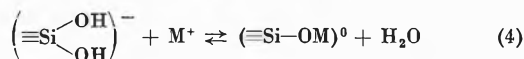
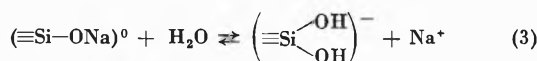
<sup>12</sup> A. WEYL et Coll., *The Constitution of Glasses*, vol. II, p. 1096, Ed. John Wiley, New York 1967.

<sup>1</sup> W.H. ZACHARIASEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 54 (1932) 3841.

<sup>2</sup> J.O. ISARD, *Glass Electrodes for Hydrogen*, Ed. Dekker, New York 1967.

<sup>3</sup> L.H. LITTLE, *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, New York 1966.

la variation du pH serait donc une conséquence directe de l'attaque des groupements silicates de la surface par l'eau et formation de gel de silice. Si nous nous basons sur ces faits, nous pouvons émettre l'hypothèse que dans certaines conditions, le mécanisme de l'échange ionique sur verre se fait selon les réactions successives:



Dans ce travail, les conditions de l'échange ont été étudiées et appliquées à la séparation de divers éléments.

### Résultats et interprétation

a) *Conditions expérimentales.* Les matériaux examinés sont les suivants: (A) verre sodocalcique ordinaire non boraté en poudre 0,08–0,1 mm de diamètre ( $\text{SiO}_2$  73%,  $\text{CaO}$  12%,  $\text{Na}_2\text{O}$  14%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,5%,  $\text{MgO}$  0,5%); (B) verre au plomb du Centre de Verreries d'Aubervilliers-France, en poudre 0,1 mm de diamètre ( $\text{SiO}_2$  57,6%,  $\text{PbO}$  18,5%,  $\text{CaO}$  3,6%,  $\text{BaO}$  1,7%,  $\text{K}_2\text{O}$  8,5%,  $\text{Na}_2\text{O}$  10,0%); (C) Silice «pro anal» Riedel de Haen en poudre diamètre 0,1–0,22 mm ( $\text{SiO}_2$  96,3%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2,3%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,9%); (D) quartz «pro anal» Riedel de Haen en poudre 0,1 mm de diamètre ( $\text{SiO}_2$  99,5%); (E) gel de silice Merck 0,1 mm de diamètre.

Parmi les différentes méthodes de mesure des surfaces, nous avons adopté la technique de HAUL et DUMBGENS<sup>13</sup> en utilisant un appareil vendu sous le nom d'AREA-meter (Ströhlein et Co.). Les surfaces spécifiques obtenues ont été les suivantes: verre (A) 12,562 dm<sup>2</sup>/g; silice (C) 19,950 dm<sup>2</sup>/g; quartz (D) 19,692 dm<sup>2</sup>/g.

Le matériel de laboratoire est constitué autant que possible de polystyrène, matériau le moins contaminable selon EICHHOLZ<sup>14</sup>, WEST<sup>15</sup> et DESPOTOVIC<sup>16</sup>. Ces manipulations nécessitant une agitation, une centrifugation et un comptage d'activité radiochimique ou une mesure du pH, nous avons utilisé l'appareillage suivant: agitateur Hubsahl 275; centrifugeuse Christ type V.J.1; échelle de comptage avec détecteur Tracerlab type P 20 C; analyseur Intertechnique S. A. 40; pH-mètre Metrohm E 322.

Le mode opératoire est le suivant: dans un tube en polystyrène de 20 ml, on introduit 10 ml de solution d'un ion métallique de concentration maximum 10<sup>-4</sup>M marqué par son traceur radioactif (en présence d'un tampon de pH si nécessaire) et 1 ou 2 g de l'«adsorbant» en poudre (verre, silice ou quartz). On agite pendant un temps déterminé puis on centrifuge, sépare les deux phases et lave l'adsorbant 1 fois avec la solution de base. La détermination du rendement de l'extraction peut se faire soit par mesure de la radioactivité de la phase solide soit par la mesure de la radioactivité résiduelle de la phase liquide.

### b) Variation du pH de l'eau en présence de divers composés siliciés

Nous constatons que le verre (A) donne une réaction alcaline instantanée et invariable dans le temps. Cette

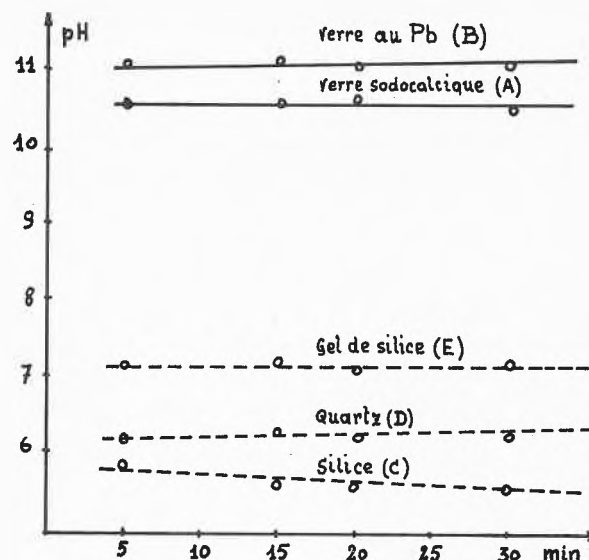
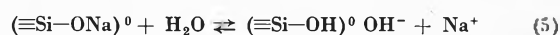


Fig. 1. Variation du pH de l'eau en présence de certains composés siliciés en fonction du temps

alcalinité s'avère être proportionnelle à la surface du verre, donc au nombre de sites actifs. Il faut remarquer que cette réaction alcaline (pH 10–11) est indépendante du sodium, puisqu'un verre au plomb (B) se comporte d'une manière tout à fait identique; elle est donc due aux groupements silicates uniquement car la silice (C), le quartz (D) et le gel de silice (E) qui en sont dépourvus ne modifient que peu l'équilibre ionique de l'eau (pH 6–7). Les réactions (1) et (2) (v. introduction), se trouvent donc justifiées par la réaction globale:



### c) Variation du pH de l'eau en présence de verre sodocalcique et d'ions sodium

Si l'on introduit des masses croissantes d'ions Na<sup>+</sup> dans une eau rendue alcaline par la présence de verre (A), nous rétablissons progressivement l'équilibre ionique de l'eau par la dissociation des groupements silanols et la libération des protons préalablement échangés contre les ions sodium du verre. En effet,  $C_{\text{Na}} = 10^{-6}$  M (pH 9,8);  $C_{\text{Na}} = 10^{-5}$  M (pH 9,8);  $C_{\text{Na}} = 10^{-4}$  M (pH 9,6);  $C_{\text{Na}} = 10^{-3}$  M (pH 9,5);  $C_{\text{Na}} = 10^{-2}$  M (pH 8,5);  $C_{\text{Na}} = 10^{-1}$  M (pH 6,2). Ces faits confirment donc la réversibilité de la réaction (5).

### d) Cinétique de l'échange d'ions zinc et d'ions cobalt sur verre sodocalcique (pH = 7,2)

Des essais préliminaires effectués sur des solutions tamponnées de Zn<sup>2+</sup> 10<sup>-5</sup>M (100 ml + 10 g de verre en poudre de 0,5–1 mm de diamètre), nous ont permis de vérifier que le taux d'échange (E%) varie avec le pH ce qui est caractéristique des composés de ce type («échangeurs en milieu neutre»: permutites, zéolithes et autres).

<sup>13</sup> R. HAUL et Coll., *Chem.-Ing.-Techn.* 32 (1960) 349, et *idem* 35 (1963) 586.

<sup>14</sup> G. EICHHOLZ et Coll., *Anal. Chem.* 37 (1965) 863.

<sup>15</sup> F. K. WEST et Coll., *Anal. Chim. Acta* 37 (1967) 112.

<sup>16</sup> R. DESPOTOVIC et Coll., *Croatica Chem. Acta* 37 (1965) 209.

En effet: pH 1 (E% = 3,2); pH 3 (E% = 25,0); pH 5 (E% = 41,8); pH 7 (E% = 48,5); pH 9 (E% = 49,0). L'échange est donc gêné par un excès de protons. Cette compétition du proton avec certains cations adsorbables, constatée aussi par BELLONI<sup>17</sup> et BENES<sup>18</sup> trouve ici une confirmation.

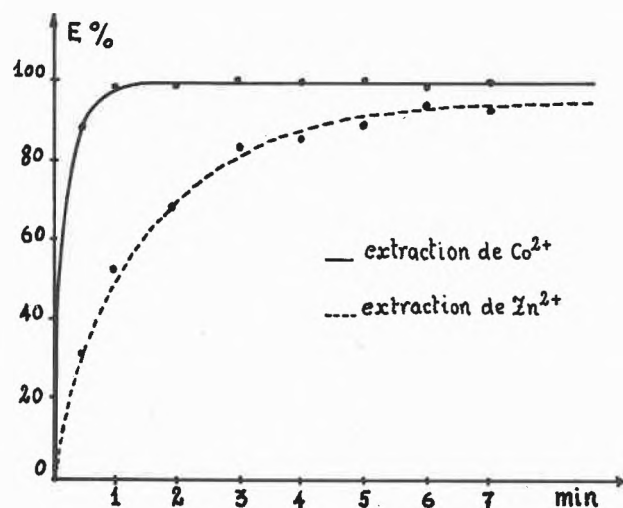


Fig. 2. Cinétique de l'échange du zinc et du cobalt sur le verre sodocalcique (A)

A la vue de ces faits, nous avons effectué une étude cinétique de l'échange de  $Zn^{2+}$  et  $Co^{2+}$  sur verre (A) à pH 7,2 (tampon  $PO_4H_2-PO_4H^-$ ): Nous constatons que pour 10 ml de solution ( $Zn^{2+}$  ou  $Co^{2+}$   $10^{-5}M$ ) en présence de 1 g de verre (A) l'affinité est en faveur du cobalt. L'ion  $Co^{2+}$ , en ayant la même charge mais une masse atomique plus faible que  $Zn^{2+}$  devrait s'échanger moins bien que ce dernier (séquence de sélectivité des échangeurs d'ions). On peut toutefois admettre qu'en milieu aqueux très dilué  $Co^{2+}$  se présente sous une forme hydratée hexacoordonnée dont le volume ionique est supérieur à celui de la forme hydratée de  $Zn^{2+}$  qui n'est que tétracoordonnée. Nous pouvons donc formuler la réaction générale (6) découlant des réactions partielles (3) et (4) (v. introduction):



Nous avons vérifié ces faits pour de nombreux cations parmi lesquels nous citons:  $K^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ .

D'autre part, l'introduction dans la solution à l'équilibre de complexants forts et stables du cation  $M^{n+}$ , provoque la dissociation des groupements  $(=SiO)_n M$  et la remise en solution du cation  $M^{n+}$ . C'est le cas typique d'une désorption. Il est évident que seuls les ligands négatifs ( $OH^-$ ,  $I^-$ ,  $CN^-$ ,  $C_2O_4^{2-}$ , etc.) pourraient provoquer une désorption, car ils sont les seuls à pouvoir modifier la charge du cation en transformant celui-ci en particules neutres ou anioniques.

Le verre au plomb (B) se comporte d'une façon générale comme le verre sodocalcique (A). Par contre, le quartz (D) et la silice (C) ont une capacité d'échange négligeables dans ces conditions (la présence dans la silice de traces d'impureté peut engendrer néanmoins un nombre limité de sites réactionnels de surface).

#### e) Capacité d'échange du verre sodocalcique

Une série d'expériences nous ont permis de déterminer la capacité d'échange du verre sodocalcique envers quelques cations en milieu aqueux non tamponné. Les microbilles de verre utilisées présentaient un diamètre de 0,1 à 0,2 mm, soit une surface spécifique de 7,412 dm<sup>2</sup>/g. Les résultats ont été les suivants:

$Na^+$   $7 \cdot 10^{-5}$  méq/g;  $Ca^{2+}$   $7 \cdot 10^{-5}$  méq/g;  $K^+$   $3 \cdot 10^{-3}$  méq/g;  $Cs^+$   $4,5 \cdot 10^{-3}$  méq/g.

Par contre, un verre sodocalcique traité à l'acide chlorhydrique puis à l'hydroxyde de lithium à 90°C présente, pour une même surface spécifique que celle considérée précédemment, les capacités d'échange suivantes:  $Na^+$   $4,0 \cdot 10^{-3}$  méq/g;  $Ca^{2+}$   $4,5 \cdot 10^{-3}$  méq/g;  $K^+$   $3,5 \cdot 10^{-3}$  méq/g;  $Cs^+$   $5 \cdot 10^{-3}$  méq/g.

#### Conclusion

Pour nous résumer, il faut constater que l'extraction et la concentration des ions métalliques, à l'état de traces en milieu aqueux, est possible au moyen de verre sodocalcique. Traité par une solution d'un acide fort, sa capacité d'échange devient négligeable (formation d'une couche de gel de silice). On peut «réactiver» le verre par un traitement au moyen d'une solution de NaOH. Par contre, traité par une solution de LiOH, il est possible d'échanger  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$  ce qui n'est pas le cas pour un verre non traité. Plus de détails et des applications sont données ailleurs<sup>19</sup>.

N. LAKHOUA et W. HÆRDI

Institut de Chimie Analytique de l'Université,  
Ecole de Chimie, 1211 Genève 5

<sup>17</sup> J. BELLONI, Thèse ès-sciences physiques, Université de Paris (1961).

<sup>18</sup> P. BENES et Coll., *Radiochim. Acta* 5 (1966) 100.

<sup>19</sup> N. LAKHOUA, Thèse, Université de Genève, N° 1514 (1970).

## Versamlungsberichte

Société Vaudoise des Sciences Naturelles  
Section de Chimie, Lausanne

27. Januar 1971

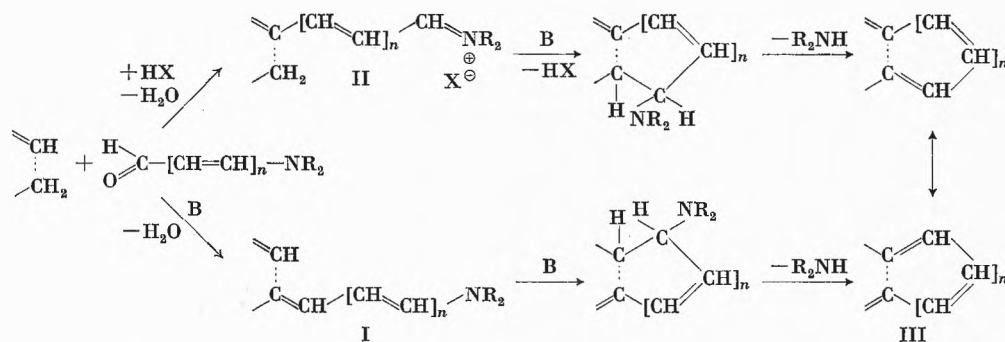
Société Chimique de Genève

29. Januar 1971

K. HAFNER (Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt), *Structure and Reactivity of Polycyclic Cross-conjugated  $\pi$ -Electron Systems*

Polyzyklisch konjugierte, aus 5- und 7gliedrigen Ringen aufgebaute  $\pi$ -Elektronen-Systeme enthalten die gekreuzt konjugierten Strukturelemente der Penta- und Heptafulvene und sollten sich daher charakteristisch von monozyklisch konjugierten  $\pi$ -Elektronen-Systemen mit gleicher  $\pi$ -Elektronen-Zahl unterscheiden. Zum Studium der Zusammenhänge zwischen Struktur und Bindungsverhältnissen sowie Reaktivität bei nichtbenzoiden bi-, tri- und tetrazyklischen konjugierten  $\pi$ -Elektronen-Systemen wurden mehrere entsprechende Ringsysteme mit 8-, 10-, 12-, 14-, 16- und 18- $\pi$ -Elektronen dargestellt und deren chemische und physikalische Eigenschaften untersucht.

Die Synthese zahlreicher nichtbenzoider polyzyklischer  $\pi$ -Elektronen-Systeme gelingt leicht mittels eines einfachen Reaktionsprinzips: Mono- bzw. polyzyklische ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden durch Kondensation oder elektrophile Substitution mit Säureamiden oder deren Vinylogen in Enamine I bzw. Immoniumsalze II übergeführt. Nachfolgende intramolekulare Zyklisierung und  $\beta$ -Eliminierung eines sek. Amins liefern ein um einen 5- oder 7gliedrigen Ring erweitertes  $\pi$ -Elektronen-System III. Auf diesem Wege sind ausgehend



von Cyclopentadien und 5-Amino-pentadienen bzw. 3-Amino-acroleinen Azulene bzw. Pentalene sowie deren Dihydro-Derivate zugänglich<sup>1,2,3</sup>. In analoger Weise lassen sich aus Azulen Cyclopent[cd]azulene<sup>4</sup> IV und Aceheptylene<sup>5</sup> V gewinnen und aus letzteren Pentaleno [6,6 a, 1,2-def] heptalene<sup>6</sup> VI

<sup>1</sup> K. HAFNER, *Angew. Chem.* 75 (1963) 1041; K. HAFNER, *Liebigs Ann. Chem.* 606 (1957) 79.

<sup>2</sup> K. HAFNER, K. F. BANGERT und V. ORFANOS, *Angew. Chem.* 79 (1967) 414.

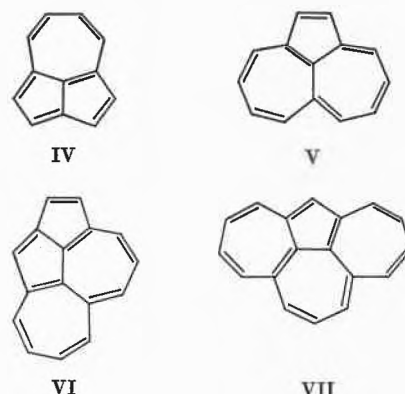
<sup>3</sup> R. KAISER und K. HAFNER, *Angew. Chem.* 82 (1970) 877.

<sup>4</sup> K. HAFNER und J. SCHNEIDER, *Liebigs Ann. Chem.* 624 (1959) 37;

K. HAFNER und K. F. BANGERT, *ebenda* 650 (1961) 98.

<sup>5</sup> K. HAFNER und G. SCHNEIDER, *Liebigs Ann. Chem.* 672 (1964) 194.

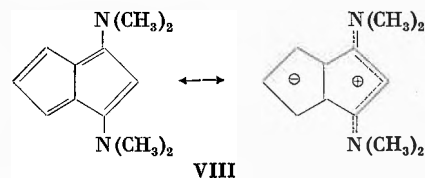
<sup>6</sup> K. HAFNER, R. FLEISCHER und K. FRITZ, *Angew. Chem.* 77 (1965) 42.



und Azuleno [8,8 a, 1,2-def] heptalene<sup>7</sup> VII.

Pentalen, Azulen und Heptalen können formal als durch eine zentrale  $\sigma$ -Bindung eingeebnete [8]-, [10]- und [12]-Annulene aufgefaßt werden. Damit in Einklang stehen die chemischen Eigenschaften des Azulens und Heptalens, von denen ersteres auch eine Kombination des Penta- und Heptafulvens bzw. des Cyclopentadienyl-Anions und des Tropylium-Kations, letzteres eine solche zweier Heptafulvene darstellt. Ebenso wie das Heptalen sollte auch das Pentalen – eine bipyklische Kombination zweier Pentafulvene – nichtaromatisch oder gar antiaromatisch sein.

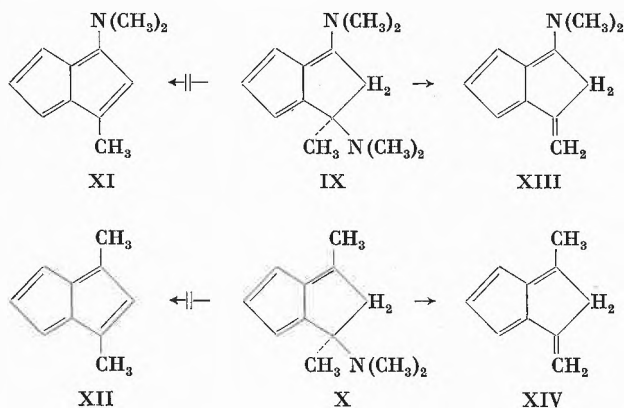
Die Eigenschaften des bisher einfachsten, thermisch beständigen, blauen 1,3-Bis(dimethylamino)pentalens<sup>2</sup> VIII werden durch dessen doppeltes Enaminsystem bestimmt und entsprechen einer Kombination aus Cyclopentadien-Anion und



einem Trimethincyaninteilstück. Versuche zur Darstellung des 1-Dimethylamino-3-methyl- XI und des 1,3-Dimethyl-pentalens XII aus den Amino-dihydro-Derivaten IX und X führten zu den Tautomeren XIII und XIV<sup>8</sup>. IX und X sowie zahl-

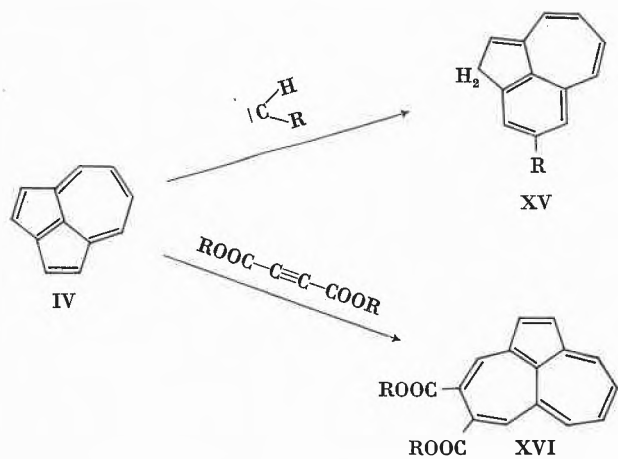
<sup>7</sup> K. HAFNER, G. HAFNER-SCHNEIDER und F. BAUER, *Angew. Chem.* 80 (1968) 801.

<sup>8</sup> K. HAFNER, E. GOEDECKE und R. KAISER, unveröffentlicht.



reiche weitere Dihydro-pentalen-Derivate lassen sich durch basenkatalysierte Zyklisierung von 6-(2-Amino-vinyl)fulvenen darstellen<sup>3</sup>. Einige der so gewonnenen Bicyclo [3,3,0] octatrien-Derivate konnten in Pentalen-Dimere übergeführt werden – vermutlich unter intermediärer Bildung des monomeren bityklichen 8 $\pi$ -Elektronen-Systems<sup>8</sup>.

Die Eigenschaften des Cyclopent[cd]azulenes IV und des Aceheptylens V kennzeichnen diese Kohlenwasserstoffe als Superposition des Azulens und des Pentalens bzw. Heptalens. Als Pentalen-Derivat ist IV zu 1,2-Cycloadditionen bereit. Carbene überführen IV in 2H-Benz[cd]azulene<sup>9</sup> XV, Acetylen-dicarbonsäureester



in Aceheptylene<sup>10</sup> XVI. Röntgenstrukturanalysen von den planaren Kohlenwasserstoffen IV und V weisen auf eine Bindungsalternanz in den 5-Ringen von IV und den 7-Ringen von V hin<sup>11</sup>.

In dem durch Angliederung eines 5-Rings an das Aceheptylen V oder eines 7-Rings an das Cyclopent[cd]azulen IV zugänglichen violetten Tetrazyklus VI<sup>6</sup> sind Pentalen und Heptalen so miteinander kombiniert, daß zugleich durch die Strukturelemente des Azulens eine elektronische Stabilität dieses 16 $\pi$ -Elektronen-Systems bewirkt wird. Während die Röntgenstrukturanalyse<sup>12</sup> VI als Azulen mit einer in 2,3- und 4-Stellung verknüpften Hexatrienbrücke charakterisiert, deutet das NMR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs auf einen starken diamagne-

tischen Ringstrom in allen vier Ringen hin. Die thermische Stabilität, Basizität und chemische Reaktivität von VI entsprechen denen des Azulens<sup>6</sup>.

Das braungelbe tetrazyklische 18 $\pi$ -Elektronen-System VII zeichnet sich durch geringe thermische Beständigkeit, ungewöhnlich starke Basizität (löslich in 10prozentiger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und extrem langwellige Lichtabsorption (bis 1700 nm) sowie starke paramagnetische Ringströme in den drei 7gliedrigen Ringen des Moleküls (7-Ring-H:  $\tau$  = 5,6 bis 8,4) aus<sup>7,13</sup>.

Die bisherigen Ergebnisse lassen erkennen, daß sich nichtbenzoide polyzyklisch konjugierte  $\pi$ -Elektronen-Systeme zum Teil erheblich in ihren Bindungsverhältnissen und chemischen Eigenschaften von monozyklisch konjugierten Verbindungen mit gleicher  $\pi$ -Elektronen-Zahl unterscheiden. Dies dürfte auf die Beteiligung gekreuzt konjugierter Strukturelemente an der Konjugation der Polyzyklen zurückzuführen sein. Die bisherigen experimentellen Befunde lehren, daß die für monozyklische  $\pi$ -Elektronen-Systeme bewährte Hückel-Regel bedingt auch noch für bitykliche und kata-kondensierte tri- und tetrazyklische  $\pi$ -Elektronen-Systeme mit unverzweigtem Perimeter gilt, nicht dagegen für peri-kondensierte tri- und tetrazyklisch konjugierte Verbindungen. Qualitativ lassen sich die chemischen und zum Teil auch die physikalischen Eigenschaften derartiger  $\pi$ -Elektronen-Systeme aus der Überlagerung der bityklichen Strukturen des Pentalens, Azulens und Heptalens interpretieren.

<sup>13</sup> D. JUNG, *Tetrahedron* 25 (1969) 129.

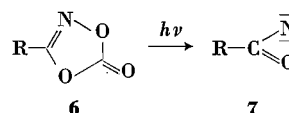
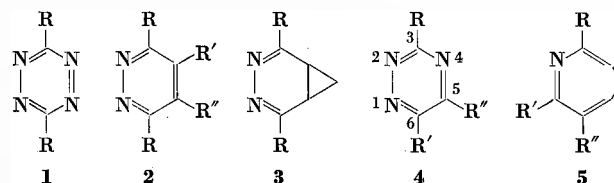
Autoreferat

## Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

23. Februar 1971

J. SAUER (Universität Regensburg). *Einige neue Cycloadditions- und Cycloeliminierungsreaktionen*

1,2,4,5-Tetrazine 1 reagieren, wie aus kinetischen Messungen abgeleitet werden kann, bevorzugt mit winkelgespannten und elektronenreichen Olefinen (Enaminen, Enoläthern oder -estern, Ketenacetalen, Keten-O,N-, -S,N- und -N,N-acetalen). In sehr guten Ausbeuten entstehen bei Verwendung der elektronenreichen Dienophile die Pyridazin-Derivate 2.



1 + Cyclopropene liefern in einer Eintopfsynthese in sehr guten Ausbeuten Diazanorcaradiene 3, die sich weiter mit winkelgespannten Alkenen zu polyzyklischen Azoverbindungen – Vorstufen zu winkelgespannten Systemen und Homotriptylenen – umsetzen lassen. Das um ein Stickstoffatom ärmere System der 1,2,4-Triazine 4 reagiert in analogen (4 + 2)-Cycloadditionen zu Pyridinabkömmlingen bzw. 4-H-Azepinen 5 (mit Cyclopropen). Bei Verwendung unsymmetrischer Olefine können in der Tetrazin- und Triazin-Serie teilweise die gleichen Orientierungsphänomene wie bei anderen Diels-Alder-Reaktionen gefunden werden. Setzt man die Triazine 4 mit Inaminen um, so beobachtet man in Abhängigkeit von den Resten R' und R'' zwei miteinander konkurrierende Additionen an das

<sup>9</sup> K. HAFNER und W. RIEPER, *Angew. Chem.* 82 (1970) 218; K. HAFNER und H. SCHAU, ebenda 75 (1963) 90; V. BOEKELHEIDE und C. D. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 3950.

<sup>10</sup> K. HAFNER und R. FLEISCHER, *Angew. Chem.* 82 (1970) 217.

<sup>11</sup> H. J. LINDNER, *J. Chem. Soc. (B)* 1970, 907; E. CARSTENSEN-OESER und G. HABERMEHL, *Angew. Chem.* 80 (1968) 564; R. QASBA, F. BRANDL, W. HOPPE und R. HUBER, *Acta Cryst. B* 25 (1969) 1198.

<sup>12</sup> H. J. LINDNER, *Chem. Ber.* 102 (1969) 2456.

2,5-Diensystem (Bildung von Pyrimidinen, Abspaltung von Nitril) und an das 3,6-Dien (Bildung von Pyridazinen, Abspaltung von  $N_2$ ).

Bei der Zersetzung von 5gliedrigen Heterozyklen werden oft reaktive Zwischenstufen als Intermediärprodukte postuliert. Es konnte durch kinetische Messungen eindeutig gesichert werden, daß die bei der Umsetzung von **6** mit Nukleophilen (DMSO, Triphenylphosphin) entstehenden «Abfangprodukte» aus **7** und dem Nukleophil *nicht* einer Azenabfangreaktion entstammen. Dagegen deuten intramolekulare und intermolekulare CH-Insertionsreaktionen bei der Photolyse der Dioxazolinone auf die intermediäre Bildung von **7** hin. Die Photolyse von Heterozyklen **6** und Acylaziden  $R-CON_3$  in Isopentan liefert gleiche Produktverhältnisse der CH-Insertion in primäre, sekundäre und tertiäre CH-Bindungen. Die plausibelste Deutung dieses Konkurrenzexperiments liegt in der Annahme, daß bei beiden Reaktionen die Zwischenstufe **7** durchlaufen wird.

Autoreferat

### Chemische Gesellschaft Freiburg

9. März 1971

Hs. H. GÜNTARD (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich), *High Temperature Redox Reactions, Optical and ESR Spectra and Oxidation States of Transition Metal Ions in  $\alpha-Al_2O_3$*

Extending earlier work on Ni and Do doped sapphire to Ti, Fe and doubly doped Fe, Ti sapphire the phenomenon of non

additive color of multiply doped corundum was given special attention. Since in all these cases Verneuil grown crystals show dopant inhomogeneous distribution, local concentrations were determined by electron microprobe analysis. Polarized and Zeeman UV-VIS spectra, polarized IR and quantitative ESR spectra of the doped crystals in the untreated state and after oxidation by  $O_2$  and reduction by  $H_2$  at 1500 C are given. Information derived therefrom shows Ti to be present as  $Ti^{+3}$  and  $Ti^{+4}$  Fe as  $Fe^{+2}$  and  $Fe^{+3}$  and (Fe, Ti) as  $(Fe, Ti)^{+6}$  and  $(Fe, Ti)^{+7}$  in the reduced and oxidized state respectively. In the reduced state hydrogen is shown by polarized infrared spectra and isotopic shifts to occupy an interstitial site between two  $O^{2-}$  ions of the larger oxigene triangles on (001) planes. For assignment of the UV-VIS bands near 385 and 460 nm of  $\alpha-Al_2O_3: Fe^{+3}$  extended crystal field calculations were carried out based on a point charge lattice, all 3d-electron configurations of  $Ti^{+3}$  and  $Fe^{+3}$  and Hartree-Fock atomic orbitals for free ions. In order to obtain acceptable agreement between observed and calculated spectra the quantity  $\langle r^4 \rangle$  is considered as a fitting parameter, leading to considerably higher  $\langle r^4 \rangle$  values for both  $Ti^{+3}$  and  $Fe^{+3}$ . Under this assumption an assignment for the  $\alpha-Al_2O_3: Fe^{+3}$  spectrum compatible with the observed polarization and Zeeman data may be given. The characteristic and nonadditive spectrum  $\alpha-Al_2O_3: (Fe, Ti)$  in the reduced state is shown by various arguments to originate from a biparticle  $(Fe, Ti)^{+6}$ . Finally thermodynamic data for redox reactions and relatively detailed models for the substituted ions in different oxidation states are given.

Autoreferat

## Chronik

**Robert-Bing-Preis.** Im Rahmen eines Symposiums der Schweizerischen Akademie der medizinischen Wissenschaften über aktuelle Probleme der Neurophysiologie wurden in Basel die mit je 20000 Franken dotierten Robert-Bing-Preise PD Dr. WALTER LICHTENSTEIGER, Pharmakologisches Institut der Universität Zürich, und Dr. PETER B. C. MATTHEWS, Physiologisches Laboratorium der Universität Oxford, übergeben.

**Universität Basel.** Dr. FRANÇOIS FRICKER hat sich für Mathematik habilitiert.

**Universität Bern.** Dr. PETER MANI hat sich für das Gebiet der Geometrie habilitiert. Zu Lektoren wurden gewählt: Dr. FRITZ BÜHLER für physikalisches Praktikum für fortgeschrittene Studenten mit Nebenfach Physik, Dr. HEINZ HUGO LOOSLI für Experimentalphysik, insbesondere propädeutischen Unterricht, Dr. HANS HOFER, für Physik, insbesondere Elementarteilchenphysik.

**Universität Genf.** RICHARD B. LAVINE wurde für das Sommersemester 1971 als Gastprofessor für theoretische Physik eingeladen.

**Universität Lausanne.** Der Waadtländer Staatsrat hat Dr. BERNHARD BLANC zum assoziierten Professor für Biochemie der Ernährung ernannt. Professor BLANC ist seit 1967 Direktor der Eidgenössischen Forschungsanstalt für Milchwirtschaft in Bern-Liebefeld.

**Universität Neuenburg.** Dr. JOSÉ FERNANDEZ wurde zum außerordentlichen Professor für industrielle Hygiene und Radiochemie ernannt. – Mit einem Lehrauftrag betraut wurden Dr. HANSPETER BIERI für Ergänzungen zur Differential- und Integralrechnung, Dr. ULRICH SUTER für Algebra und Dr. WILLIAM GAUCHAT für Einführung in die Pharmazie.

**Gastprofessur im Auftrag der Weltgesundheitsorganisation (WHO).** Im Auftrag der Weltgesundheitsorganisation (WHO) hält sich Prof. Dr. O. JAAG als Gastprofessor an der «Ecole Mohammadia des Ingénieurs» in Rabat (Marokko) auf. Der frühere Direktor der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG) führt dort Vorlesungen, Seminare und Exkursionen durch, um die Studierenden in die Probleme und Aufgaben der Umwelthygiene einzuführen. Dazu gehören insbesondere die Sammlung, Aufarbeitung, Wiederverwertung und Beseitigung der festen und schlammförmigen Abfallstoffe aus Wohnsiedlungen, Landwirtschaft, Gewerbe und Industrie.

**Technikum Winterthur.** Als Hauptlehrer wurden gewählt: HANS MOOR, dipl. Phys. ETH, für Physik, und Dr. sc. nat. PIERO COTTI, dipl. Phys. ETH, ebenfalls für Physik.

**Nationaler Forschungsrat.** Der Nationale Forschungsrat hat Professor ERNST BAUMANN, ETH, zum Präsidenten der Abteilung für Natur- und exakte Wissenschaften und zum Vizepräsidenten des Nationalen Forschungsrates ernannt.

**Kommission für Strahlenschutz.** Der Bundesrat hat Prof. Dr. WALTER MINDER, Universität Bern, ehemaliger Chef der Sektion für Strahlenschutz des Eidgenössischen Gesundheitsamtes, zum Mitglied der Eidgenössischen Kommission für Strahlenschutz gewählt.

**Schweizerische Metallwerke Selve & Co.** Im Alter von 67 Jahren ist Dr. ing. chem. THEOPHIL ZÜRRER, gewesener Prokurist und Leiter der Forschungsabteilung der Schweizerischen Metallwerke Selve & Co. in Thun, gestorben.



## Informationen

### Vorträge

**Basler Chemische Gesellschaft.** 29. April: Prof. Dr. G. A. OLAH (Department of Chemistry, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, USA), The General Concept and Structure of Carbocations. The Role of Carbocations in Electrophilic Reactions. – 13. Mai: Prof. Dr. F. P. SCHÄFER (Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen), Flüssigkeitslaser (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

**Berner Chemische Gesellschaft.** Dienstag, 18. Mai: Prof. Dr. R. H. ABELES (Department of Biochemistry, Brandeis University, Waldham, Massachusetts), Studies on the Mechanism of Action of Vitamine B<sub>12</sub>-Coenzyme (17 Uhr 15 im großen Hörsaal des Anorganisch-Chemischen Instituts).

**Chemische Gesellschaft Freiburg.** 27. April: Prof. Dr. G. A. OLAH (Department of Chemistry, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, USA), Thema noch nicht bekannt.

**Société chimique de Genève.** 30. April: Professor J. GRIFFITH (Indiana University, Professeur invité en Biologie Moléculaire et Chimie Physique, Université de Genève), The role of the transition elements in biological systems (17h30, salle 202, Nouvelle Ecole de Chimie, 30, quai de l'Ecole de Médecine).

**Photographisches Kolloquium der ETH Zürich.** 29. April: Dr. H. VOEGELE (Du Pont Fotowerke Adox GmbH, Neu-Isenburg), Röntgenempfindlichkeit von Silberhalogenid-Emulsionen in Abhängigkeit vom Gelatinegehalt. – 13. Mai: Dipl.-Ing. G. WINZER (Siemens AG, Forschungslaboratorium, München), Kohärent-optische Zeichenerkennung als Modell des visuellen Systems (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

**Universität Genf.** Professor J. GRIFFITH, Indiana University, wird im Verlaufe des Sommersemesters jeweils am Mittwoch 11.00 Uhr eine Vortragsreihe halten zum Thema «The Irreducible Tensor Method». Der erste Vortrag findet am 21. April im Bâtiment des Sciences II, Salle des Professeurs, statt.

**ILMAC 71.** Nach drei Jahren findet vom 13. bis 18. September 1971 die nächste, 5. ILMAC, Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, wiederum in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel statt. Das Vortragsprogramm für das gleichzeitig stattfindende 3. Schweizerische Treffen für Chemie wird im Maiheft der *Chimia* abgedruckt. Auskunft erteilt das Sekretariat der ILMAC, Postfach, 4000 Basel 21, Tel. 061 323850.

«*Studium der Technik – Ingenieure von morgen.*» Unter diesem Motto steht eine Tagung des Vereins Deutscher Ingenieure (VDI), die vom 28. bis 30. April 1971 in München durchgeführt wird. Sie richtet sich an Dozenten und Studenten der Hoch- und Ingenieurschulen, an Gymnasiasten, an diejenigen, die in der Bildungspolitik Verantwortung tragen, an Berufsberater und an die Industrie als den hauptsächlichsten «Abnehmer» von Ingenieuren. Das ausführliche Programm kann beim Verein Deutscher Ingenieure, Abteilung Organisation, Postfach 1139, D-4000 Düsseldorf 1, bezogen werden.

**21. Tagung der Nobelpreisträger in Lindau.** Vom 28. Juni bis 2. Juli 1971 veranstaltet die Stadt Lindau wiederum ihre traditionsreiche Tagung in Gemeinschaft mit dem Kuratorium der Nobelpreisträger unter dem Präsidium von S. H. Graf BERNADOTTE, Insel Mainau. Sie ist turnusgemäß den Physikern gewidmet. Als Novum wird erstmals ein Preisträger der Wirtschaftswissenschaft, Professor RAGNAR FRISCH, Oslo, nach Lindau kommen und auch einen Vortrag halten. Aus-

kunft erteilt der ständige Arbeitsausschuß für die Tagungen der Nobelpreisträger in Lindau, Postfach 11, D-8990 Lindau/Bodensee.

**VTCC-Jahreshauptversammlung.** Die Jahreshauptversammlung des Vereins der Textilchemiker und Coloristen e.V. findet vom 9. bis 12. Juni 1971 im Kurhaus in Baden-Baden statt. Das Hauptthema lautet: Veredelungsprozesse unter Anwendung von hochmolekularen Produkten. Näheres ist zu erfahren beim Verein der Textilchemiker und Coloristen e.V., Rohrbacher Straße 76, D-6900 Heidelberg.

**Milieu 71.** Vom 14. bis 21. Oktober 1971 wird gleichzeitig mit der Internationalen Fachmesse «Machevo» eine neue Fachmesse, «Milieu 71», abgehalten werden, organisiert von der Königlichen Niederländischen Messe in Utrecht. Diese Fachmesse wird Installationen und Apparaturen für die Gebiete Oberflächenwasser, Abwasser, Trinkwasser, Luftverschmutzung, Müllverwertung, Abfallvernichtung und Lärmbekämpfung umfassen. Bisher war dieser Sektor ein Bestandteil der «Machevo». Die Internationale Fachmesse «Milieu 71» wird durch eine ausführliche Vortragsreihe ergänzt, die auf die verschiedenen Gebiete der Milieubeherrschung abgestimmt ist. Die Adresse lautet: Koninklijke Nederlandse Jaarbeurs, Jaarbeursplein, Utrecht (Niederlande).

**KEM-TEK 2.** Vom 2. bis 4. November 1971 veranstalten die Verbände der Chemie-Ingenieure der vier nordischen Länder Dänemark, Finnland, Norwegen und Schweden im Rahmen der internationalen Messe für chemisch-technische Verfahrensausrüstung KEM-TEK 2 in Kopenhagen einen Kongreß mit dem Generalthema «The Development in Chemical Industry with Emphasis on Air and Water Pollution», der als 108. Veranstaltung der Europäischen Föderation der Chemie-Ingenieure registriert wird. Das Programm für die Hauptvorträge ist erschienen mit den Unterlagen für die Anmeldung von kurzen Mitteilungen (10 bis 15 Minuten) und für die Teilnahme. Die Adresse des Kongreßbüros lautet: Congress Secretariat, Bella Centret, Hvidkildevvej 64, DK-2400 Copenhagen NV.

**4. Internationales Symposium «Süßwasser aus dem Meer».** Zu dieser Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen vom 11. bis 14. Juni 1973 in Athen ist eine erste Mitteilung erschienen. Interessenten können sie anfordern beim Sekretariat der Arbeitsgruppe «Süßwasser aus dem Meer», P.O.B. 1199, Athen (Griechenland).

**Der 8. Internationale Biochemiekongreß in Bild und Ton.** Die Referate des 8. Internationalen Biochemiekongresses, der vom 3. bis 9. September 1970 in Interlaken, Luzern und Montreux stattgefunden hat, sind in Bild und Ton aufgezeichnet worden. Die Aufnahmen wurden von der Firma Graduate Education Network in Zusammenarbeit mit der Schweizerischen Gesellschaft für Biochemie auf 16-mm-Film und Video-Band gemacht. Sie sind für einzelne Vorträge oder die ganze Veranstaltung erhältlich und stehen damit früher als ein gedruckter Kongreßbericht zur Verfügung. Auskunft erteilt die Graduate Network S.A., 4, Cour des Bastions, 1205 Genf.

**Schaffung einer Arbeitsgruppe «Umformtechnik».** Wie der Vorstand des Schweizerischen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik mitteilt, versammelten sich am 13. Januar 1971 über 70 Interessenten an einer vertieften Facharbeit im Bereiche der Umformtechnik (davon 57 Vertreter aus Industrie und Wirtschaft) zu einer Aussprache über die in einem Fragebogen vorgängig bekanntgegebenen und weiteren, aus dem Teilnehmerkreis stammenden Themen. Die Versammlung beschloß, einen Ausschuß mit der Ausarbeitung eines detaillierten Konzeptes für die Tätigkeit der Arbeitsgruppe zu beauftragen. Dieses ist an der nächsten, noch in der ersten Jahreshälfte 1971 durchzuführenden Sitzung als Hauptthema zu unterbreiten. Dem Ausschuß werden im einzelnen folgende

Aufgaben gestellt: 1. Begriffsbestimmung und Umfang bzw. Grenzen der Tätigkeit. 2. Umfrage unter den an Umformtechnik interessierten Firmen und individuelle Auswertung zur exakten Festlegung der Interessenlage. 3. Trennung in Werkstoffprobleme oder Fragen der Fertigungstechnik. 4. Nennung vordringlicher Fachfragen und hierzu empfohlene Bearbeitungsform. 5. Empfehlung von Themen zur Behandlung in Erfahrungsaustauschgruppen. 6. Budget der Kosten einer Gruppentätigkeit unter der Betreuung durch den SVM. 7. Welche Aufgaben stellen sich im Bereiche der umformtechnischen Forschung? 8. Prüfung der Mitwirkung in internationalen Gremien oder der Zusammenarbeit mit ausländischen Institutionen der Richtung Umformtechnik. Der Gesprächsleiter, Prof. Dr. O. H. C. MESSNER, erklärte sich bereit, den Ausschluß bis zur formellen Konstituierung einer Arbeitsgruppe zu leiten.

*Eine Forschungskommission für die Textil- und Bekleidungsindustrie.* Eine vor ungefähr einem Jahr in der schweizerischen Textil- und Bekleidungsindustrie von der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Kommission ALLEMANN) durchgeführte Erhebung ergab, daß zwar eine intensivere angewandte Forschung von der Mehrheit der antwortenden Firmen als notwendig erachtet wird, auf der andern Seite aber die stark überwiegenden Klein- und Mittelbetriebe der Textil- und Bekleidungsindustrie die dafür erforderlichen Mittel nur schwerlich aufzubringen vermögen. Eine überbetriebliche Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Forschung drängt sich daher auf. Von diesen Überlegungen ausgehend, hat sich kürzlich eine «Forschungskommission Textil- und Bekleidungsindustrie» konstituiert. Ihr gehören einerseits alle maßgeblich an der Forschung interessierten Verbände der Textil- und Bekleidungsindustrie – nämlich die Sparten Chemiefasern, Spinnerei, Zwirnerei, Weberei, Tuchfabrikation, Textilveredelung, Stickerei, Wirkerei und Bekleidung – und andererseits als Vertreter der Wissenschaft Professor H. W. KRAUSE (Institut für Textilmaschinen und Textilindustrie der ETH), Professor H. ZOLLINGER (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH) sowie Professor P. FINK (EMPA, St. Gallen) an. Den Vorsitz führte Dr. A. RADNER, Horn TG, Mitglied des Schweizerischen Wissenschaftsrates. Die «Forschungskommission Textil- und Bekleidungsindustrie» will vorerst ein Inventar der zur Zeit vordringlichen Forschungsprojekte erstellen. Sie hat sich auf weitere Sicht zum Ziele gesetzt, alle Fragen der Forschung im Textilbereich zu bearbeiten. Die neugebildete Forschungskommission soll auch als Kontaktorgan zu eidgenössischen und kantonalen Behörden sowie zu in- und ausländischen Forschungsinstitutionen fungieren und in dieser Funktion im Namen der angeschlossenen Verbände auch zu Fragen der Forschungspolitik des Bundes

Stellung beziehen. Den Bedürfnissen der Industrie entsprechend wird die Forschungskommission außerdem Forschungsprojekte fördern und Vorschläge zur Erleichterung und zum Ansporn der firmeneigenen Forschung ausarbeiten. Nachdem sich in den letzten Jahren eine Konzentration der verbandlich aufgesplitterten Textil- und Bekleidungsindustrie aufdrängte, bedeutet die für die gesamte schweizerische Textil- und Bekleidungsindustrie repräsentative «Forschungskommission Textil- und Bekleidungsindustrie» ein weiterer Schritt zu einer engeren Zusammenarbeit in einer der wichtigsten schweizerischen Industriebranchen. Die Adresse der Geschäftsstelle lautet: Büro Dr. G. F. HILTBOLD, Mythenquai 28, 8027 Zürich.

*Übernahme einer amerikanischen Firma durch Ciba-Geigy.* Wie die amerikanische Tochtergesellschaft der Ciba-Geigy bekanntgibt, hat sie die REN Plastics, Inc., in Lansing (Michigan), erworben. Diese Firma produziert Epoxidharze, so namentlich zur Herstellung von Werkzeugen, die in der Automobilindustrie Verwendung finden, sowie Kabelvergußmassen. Damit steht das Sortiment der REN einer Reihe der von Ciba-Geigy in Europa seit Jahren vertriebenen Produkte sehr nahe. Zwischen beiden Firmen bestand seit langem eine enge technische Zusammenarbeit. Die übernommene Firma wird als eine Tochtergesellschaft der Ciba-Geigy Corp. mit Hauptsitz in Ardsley (N. Y.) tätig sein.

*ETH-Diplom in Australien anerkannt.* Das Rektorat der ETH Zürich teilt mit, die australischen fachlichen und behördlichen Instanzen hätten Ende letzten Jahres das Diplom der ETH offiziell anerkannt. Die Gesellschaft ehemaliger Studierender der ETH (GEP) in Australien zählt heute 73 Mitglieder, die nun dieselben Rechte und Berufsmöglichkeiten wie Absolventen der Hochschulen Australiens besitzen. Die Anerkennung der Diplome ist vor allem dem unermüdlichen Einsatz von Ing. W. BÖCKLI, Präsident der GEP Australien, zu verdanken.

---

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neue Mitglieder

Georg Bähler, stud. chem., Frank-Buchser-Weg 37, 4532 Feldbrunnen

Hans Ulrich Beer, stud. chem., Veilchenweg 8, 4563 Geraflingen

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

---

## Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Der Preis im Betrag von 4000 Franken wird anlässlich der Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1972 für eine hervorragende Arbeit auf dem Gebiete der

### Physikalisch-organischen Chemie

verliehen. Es werden persönliche Bewerbungen wie auch Vorschläge von Drittpersonen berücksichtigt, die bis spätestens 30. September 1971 zusammen mit den entsprechenden veröffentlichten oder unveröffentlichten Arbeiten in zweifacher Ausführung an den Vorsitzenden der begutachtenden Kommission Prof. Dr. W. SIMON, Eidgenössische Technische Hochschule, Laboratorium für Organische Chemie, Universitätstraße 6/8, 8006 Zürich, eingereicht werden. 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. Auskünfte erteilt der Vorsitzende der begutachtenden Kommission.

## Wirtschaft

### Schweizerische chemische Industrie

#### Einfuhr / Ausfuhr

Die gesamtschweizerische Einfuhr/Ausfuhr, aufgeteilt auf die wichtigsten Industriezweige im Monat Januar 1971, verglichen mit Januar des Vorjahres

| Warengruppen                                         | Beträge in 1000 Fr.       |                                       |                  |                                       | Ausfuhr          |                                       |                  |                                       |
|------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------------------|------------------|---------------------------------------|------------------|---------------------------------------|------------------|---------------------------------------|
|                                                      | Einfuhr<br>Januar<br>1971 | Anteil in %<br>der Gesamt-<br>einfuhr | Januar<br>1970   | Anteil in %<br>der Gesamt-<br>einfuhr | Januar<br>1971   | Anteil in %<br>der Gesamt-<br>ausfuhr | Januar<br>1970   | Anteil in %<br>der Gesamt-<br>ausfuhr |
| Maschinen und Apparate                               | 235 069                   | 11,2                                  | 192 197          | 9,6                                   | 385 836          | 23,4                                  | 331 583          | 22,3                                  |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 115 863                   | 5,5                                   | 101 111          | 5,1                                   | 99 039           | 6,0                                   | 83 352           | 5,6                                   |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 53 288                    | 2,6                                   | 42 032           | 2,1                                   | 67 129           | 4,1                                   | 66 379           | 4,5                                   |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 187 980                   | 9,0                                   | 164 812          | 8,3                                   | 11 184           | 0,7                                   | 9 671            | 0,6                                   |
| Diverse Metalle                                      | 314 716                   | 15,1                                  | 304 414          | 15,3                                  | 89 231           | 5,4                                   | 96 070           | 6,4                                   |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 58 386                    | 2,8                                   | 63 481           | 3,2                                   | 44 824           | 2,7                                   | 44 353           | 3,0                                   |
| Uhren                                                | 11 618                    | 0,6                                   | 10 342           | 0,5                                   | 152 221          | 9,2                                   | 150 932          | 10,1                                  |
| Chemische Erzeugnisse                                | 236 244                   | 11,3                                  | 237 570          | 11,9                                  | 390 998          | 23,7                                  | 359 302          | 24,1                                  |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 190 701                   | 9,1                                   | 192 294          | 9,6                                   | 153 781          | 9,3                                   | 144 036          | 9,7                                   |
| Übrige Warengruppen                                  | 685 941                   | 32,8                                  | 684 513          | 34,4                                  | 256 831          | 15,5                                  | 204 595          | 13,7                                  |
| <b>Total</b>                                         | <b>2 089 806</b>          | <b>100,0</b>                          | <b>1 992 766</b> | <b>100,0</b>                          | <b>1 651 074</b> | <b>100,0</b>                          | <b>1 490 273</b> | <b>100,0</b>                          |
| Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):            |                           | + 4,9                                 |                  | + 22,5                                |                  | + 10,8                                |                  | + 12,3                                |

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Januar 1971, verglichen mit Januar des Vorjahres, folgende Einfuhren/Ausfuhren zu verzeichnen:

| Warenbezeichnung                                                                                                                                                                                   | Beträge in 1000 Fr. |                           |                |                           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------------|----------------|---------------------------|
|                                                                                                                                                                                                    | Kapitel             | Einfuhr<br>Januar<br>1971 | Januar<br>1970 | Ausfuhr<br>Januar<br>1971 |
| Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen                                   | 28                  | 20 425                    | 20 501         | 4 723                     |
| Organische chemische Erzeugnisse                                                                                                                                                                   | 29                  | 84 383                    | 86 819         | 154 736                   |
| Pharmazeutische Erzeugnisse                                                                                                                                                                        | 30                  | 15 169                    | 14 595         | 71 798                    |
| Chemische Düngemittel                                                                                                                                                                              | 31 a                | 4 099                     | 5 094          | 110                       |
| Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitten; Tinten                                                                   | 32                  | 18 079                    | 15 231         | 82 552                    |
| Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel                                                                                                                      | 33                  | 9 184                     | 9 520          | 14 309                    |
| Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs | 34                  | 6 016                     | 5 501          | 7 892                     |
| Eiweißstoffe und Klebstoffe                                                                                                                                                                        | 35                  | 2 590                     | 2 477          | 694                       |
| Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen; leicht entzündliche Stoffe                                                                                       | 36 b                | 301                       | 356            | 635                       |
| Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke                                                                                                                                                   | 37 c                | 727                       | 848            | 66                        |
| Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie                                                                                                                                                  | 38                  | 13 196                    | 11 931         | 27 729                    |
| Kunststoffe, Celluloseäther und -ester                                                                                                                                                             | 39 d                | 43 098                    | 45 934         | 21 602                    |
| Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung                                                                                                                                                | div. e              | 18 977                    | 18 763         | 4 152                     |
| <b>Total</b>                                                                                                                                                                                       |                     | <b>236 244</b>            | <b>237 570</b> | <b>390 998</b>            |
| Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):                                                                                                                                                          |                     | - 0,6                     | + 17,3         | + 8,8                     |

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

**Ecuador.** Laut Dekret Nr. 372 müssen ausländische Laboratorien in Ecuador, in denen pharmazeutische Produkte und Kosmetika fabriziert werden, innerhalb von zwei Jahren 50% der von ihnen verkauften Produkte im Land herstellen und innerhalb zweier weiterer Jahre sämtliche von ihnen auf den Markt gebrachten Erzeugnisse. Nach diesem Termin dürfen nur noch solche Medikamente und Kosmetika importiert werden, die in Ecuador nicht hergestellt werden können.

**Griechenland.** Durch gemeinsamen Beschluß der griechischen Minister für Industrie und Finanzen ist die vorübergehende zollfreie Einfuhr von Rohstoffen und Hilfsmaterialien zur Herstellung von pharmazeutischen Produkten durch griechische Unternehmen zugelassen worden. Die so hergestellten Produkte müssen allerdings innerhalb eines Jahres, ab dem Tag der Einfuhr der Roh- und Hilfsstoffe, ausgeführt werden.

**Guayana.** Anfangs 1971 hat die Regierung die Einfuhr von pharmazeutischen Produkten, Chemikalien, Milchpulver und

Kindernährmitteln unter Kontrolle gesetzt. Ein vor kurzem gegründetes staatliches Außenhandelsbüro ist allein für den Import dieser Produkte zuständig.

**Jugoslawien.** In Jugoslawien ist am 19. Juli 1970 eine Importtaxe von 5% eingeführt worden. – Im Rahmen der kürzlich erfolgten Stabilisierungsmaßnahmen, deren wichtigste wohl die Abwertung des Dinars um 20% war, wurde das erwähnte Depot mit Wirkung ab 24. Januar 1971 von 5% auf 2% herabgesetzt. Gleichzeitig ist die ursprünglich auf den 30. Juni 1971 befristete Gültigkeit für die Erhebung dieser Sondertaxe bis zum 31. Dezember 1971 verlängert worden.

**Türkei.** Die türkische Regierung hat die Einfuhrabgaben für Importe von Kalidüngemitteln, Phosphordüngemitteln, Stickstoffdüngemitteln und andern Düngemitteln abgeschafft.

*Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie*

## Bücherbesprechungen

**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 Walter de Gruyter, Berlin 1971. Broschiert DM 21,-. – Das Buch hält, was Titel und Vorwort versprechen: eine Einführung in die Anorganische Chemie auf induktiver Basis. Anhand eines recht umfangreichen Versuchsmaterials soll die Freude des Anfängers an den chemischen Erscheinungen gefördert und die Beobachtungsgabe geschult werden, während die erst sekundär eingeführte Theorie lediglich eine ordnende und verbindende Funktion übernimmt. – Im Rahmen dieses Konzeptes sind folgende positive Punkte zu nennen: Die Experimente sind geschickt ausgewählt und gut beschrieben. Obgleich die Stoffchemie stark dominiert, erscheinen die Experimente doch nicht ausschließlich als Selbstzweck. Der Übergang vom Experiment zur elementaren Theorie ist stellenweise gut gelungen. Gegenüber früheren Auflagen sind theoretische Abschnitte überarbeitet worden. Die Richtsätze für die Nomenklatur anorganischer Verbindungen aus dem Jahr 1959 sowie weitere seitherige Empfehlungen der IUPAC sind konsequent berücksichtigt worden. Reichhaltige und übersichtliche Reagentien- und Stichwortverzeichnisse erleichtern den Gebrauch des Buches. – Dem stehen jedoch gewichtige Nachteile gegenüber: Für einen modernen Chemie-Unterricht sind die theoretischen Ausführungen, z.B. über Atombau und chemische Bindung, eindeutig zu knapp. Im Gegensatz zu einigen Angaben über VB-Vorstellungen fehlt z.B. der Begriff molekularer Bahnfunktionen (MO-Modell) völlig. Ferner erscheint die angestrebte Synthese zwischen «Einführungspraktikum» und «Anleitung zur qualitativen Analytik nach der Halbmikromethode» nicht völlig geglückt, denn die analytischen Belange sind zu wenig übersichtlich und zu kurz behandelt. Für ein Laborbuch ist der Einband nicht genügend stabil. – Das Buch erscheint zwar als Einführung in die chemische Phänomenologie für Anfänger in Haupt- oder Nebenfachchemie verwendbar, jedoch nur in Verbindung mit einem modernen Lehrbuch und intensiver Betreuung der Studierenden durch Dozenten und Assistenten.

*H. R. Oswald*

**An Introduction to Gas-Liquid Chromatography.** Von R. A. JONES, XII + 202 Seiten. Academic Press, London/New York 1970. Gebunden 55 s. – Das vorliegende Buch stellt eine einfache Einführung in die Technik der Gaschromatographie dar. Für einen Anfänger auf dem Gebiet der Gaschromatographie mag das Buch recht nützliche Tips vermitteln, für den Spezialisten jedoch enthält es nichts wesentlich Neues. Da beim Kauf eines Gaschromatographen von der Herstellerfirma meistens eine umfangreiche technische Dokumentation mitgeliefert wird, fragt man sich, ob die vorliegende Einführung einem Bedürfnis entspricht. Das Buch liest sich im übrigen leicht. Inhaltlich ist, außer gegen einige Details, nichts einzuwenden. In fünf Kapiteln werden eine Einführung in die Gaschromatographie, eine Beschreibung des Geräts, das Arbeitsprinzip, die Auswertung von Chromatogrammen und verschiedene Hilfsmittel behandelt. Zusätzlich ist ein größerer tabellarischer Anhang vorhanden, der gebräuchliche Symbole und Abkürzungen, eine Bedienungsanleitung, Tabellen über stationäre Phasen und eine Beschreibung der ver-

schiedensten Gerätetypen enthält. Das erste Kapitel enthält diejenigen Formeln und Begriffe, welche für das Verständnis unumgänglich nötig sind. Dazu werden lediglich elementare physikalisch-chemische Kenntnisse vorausgesetzt. Das zweite Kapitel befaßt sich mit den einzelnen Aufbauelementen eines Gaschromatographen. Dabei kommen Abschnitte wie Kapillarsäulen eher zu kurz, während z.B. ältere Detektorsysteme zu ausführlich beschrieben werden. Das anschließende Kapitel soll bei der Säulenwahl helfen, und im weiteren wird die Bildung von Derivaten, welche zur gaschromatographischen Trennung vorzugsweise benützt werden, besprochen. In Kapitel 4 wird auf die quantitative und qualitative Auswertung von Chromatogrammen eingegangen. In diesem Zusammenhang werden auch Identifizierungsmöglichkeiten mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie und spektroskopischen Methoden diskutiert. Das fünfte Kapitel vermittelt etwas über Temperaturprogrammierung, präparative Gaschromatographie und Automatisierung. Der Anhang enthält als wichtigsten Teil eine Zusammenstellung über stationäre Phasen mit Angaben über ihre Verwendung auf bestimmte Trennprobleme. Auf die restlichen Abschnitte des Anhangs könnte zum großen Teil verzichtet werden. Die Literatur ist bis Ende 1969 berücksichtigt.

*J. Völlmin*

**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. – Das vorliegende Buch enthält in kompakter Form eine Zusammenstellung von Identifikationsmethoden für die Gaschromatographie. Dabei beschränken sich die Autoren nicht auf die Beschreibung moderner Analysemethoden wie z.B. der Massenspektrometrie oder der Infrarotspektroskopie in Kombination mit der Gaschromatographie, sondern es wird auch einfacheren Methoden ein breiterer Raum eingeräumt. Es werden nützliche Hilfsmittel wie z.B. die Verwendung von Retentionsdaten, chemische und physikalische Veränderungen der zu untersuchenden Substanz oder Trennung nach Stoffklassen in Erinnerung gerufen. Die theoretischen Grundlagen sind auf das nötigste beschränkt, und es werden keine speziellen physikalisch-chemischen Kenntnisse vorausgesetzt. Eine gewisse Erfahrung in der Gaschromatographie ist jedoch zum Verständnis des Buches notwendig. Die einzelnen Kapitel des Buches enthalten im wesentlichen die folgenden Aspekte: Allgemeine Einführung in Retentionsverhalten und Säulenselektivität, Identifikation auf Grund der Retention, Selektive Abtrennung bestimmter Stoffklassen vor der Säule (sogenannte Abstraktion), chemische Modifikation mit Hilfe von Zusatzsäulen oder Derivatbildung, Pyrolyse, Bestimmung des Molekulargewichts, Identifikation durch verschiedene Detektorsysteme, Auffangtechnik, Spektroskopische Identifikation (dieses Kapitel beschränkt sich im wesentlichen auf die Infrarotspektroskopie) und Kombination von Gaschromatograph und Massenspektrometer. Das Buch kann sowohl dem Forscher, der nur über einfache Hilfsmittel verfügt, wie dem gut ausgerüsteten Spezialisten zur Identifikation in der Gaschromatographie empfohlen werden. Der Preis des Buches ist allerdings nicht ganz bescheiden. Ausführliche Literaturhinweise, berücksichtigt bis November 1969, ergänzen das Werk.

*J. Völlmin*

*Encyclopedia of Chemical Technology* (KIRK-OTHMER), 2nd edition, Vol. 21: *Uranium to Water (Analysis)*. Herausgegeben von A. STANDEN. XIV + 707 Seiten. Verlag Wiley/Interscience, New York/London 1970. Gebunden 470 s (Subskriptionspreis 350 s). – In dem vorliegenden 21. Band der Enzyklopädie werden wieder einige wichtige Produkte und Verfahren der chemischen Technologie von 41 Autoren besprochen. Beim Uran und seinen Verbindungen nimmt natürlich die Verwendung zur Erzeugung von Atomenergie den größten Raum ein. Sowohl die Gewinnung des Urans aus seinen Erzen wie die Aufarbeitung der erschöpften Kernbrennstoffe wird eingehend beschrieben. Das gleiche gilt für das Vanadium und seine Verbindungen. Bei den organischen Stoffen werden die verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Harnstoff vergleichend gegenübergestellt. Ausführlich werden auch die Polyurethane, die UV-Absorber, das Vanillin und die Veterinärheilmittel behandelt. Interessant sind auch die Kapitel über Vakuumtechnik, die Viskosimetrie und die Flüssigkeit–Dampf-Gleichgewichte. Die Medizin ist durch die Viruskrankheiten, ihre Chemotherapie und die Vitamine vertreten. Das Kapitel über Industrieabfälle und ihre Beseitigung im Rahmen des Umweltschutzes berührt ein sehr aktuelles Problem. Den größten Umfang nehmen aber die Vinylpolymeren, die Vinylidenkunststoffe und die Vinylchlorid-Kunstfasern ein. Vinylfluorid und Vinylcarbazol fehlen in dieser Zusammenstellung, da sie an anderer Stelle behandelt werden. Den Abschluß bildet ein lesenswerter Überblick über das Wasser, seine Analyse und Aufbereitung für Mensch und Technik. Die in den Text eingestreuten Skizzen sind klar dargestellt und die Literatur bis 1968 berücksichtigt. Infolge der sorgfältigen Bearbeitung der Stichwörter und der schönen Ausstattung kann das Werk warm empfohlen werden.

H. Hopff

*Biochemie*. Eine Einführung für Mediziner. Von W. BARTLEY, L. M. BIRT und P. BANKS. Aus dem Amerikanischen übersetzt von A. W. HOLLDORF. XVI + 319 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim, und Verlag Wiley, New York/London 1970. Broschiert DM 29,-. – Die drei Verfasser sind Schüler von Professor HANS KREBS, und dieses Buch ist ihm gewidmet. Es handelt sich dabei um ein klar und nicht sehr umschweifend geschriebenes Buch, das primär für Studenten der Medizin gedacht ist. Es soll den Übergang von der reinen Biochemie zur pathologischen Biochemie vermitteln. Der englische Titel (*The Biochemistry of the Tissues*) gibt die Verteilung des Stoffes wieder. Nach einer kurzen Behandlung der wichtigsten Vorgänge des Intermediärstoffwechsels werden einige Organe in bezug auf ihre biochemische Eigenart behandelt, vor allem natürlich die Leber, das zentrale Nervensystem, das Blut sowie einige Hormone. Es werden auch kurz die wichtigsten angeborenen Stoffwechselerkrankheiten behandelt.

G. Semenza

*Transfer and Storage of Energy by Molecules*, Vol. 3: *Rotational Energy*. Herausgegeben von G. M. BURNETT und A. M. NORTH. XX + 307 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 120 s. – Nachdem im ersten und zweiten Band dieser Reihe zusammenfassende Artikel über die Übertragung und Umwandlung in Wärme von elektrischer und vibratorischer Energie erschienen sind, liegt nun der dritte Band vor, in welchem die Umwandlung der Rotationsenergie behandelt wird. Der einleitende Beitrag von J. S. DAHLER und D. K. HOFFMAN geht aus von einer statistischen Theorie der «Nicht-Gleichgewichts-Prozesse» reiner kondensierter Stoffe, vermittelt dann eine theoretische Übersicht über die Verhältnisse in verdünnten Gasen und endet in einem Abschnitt über Anwendungen der Theorie bezüglich Transportphänomene, dielektrischer Verluste und der elektrischen Polarisierung. Daran schließt sich ein Artikel von M. DAVIES an, in welchem Möglichkeiten und Resultate dielektrischer Messungen zur Erforschung der Rotationsrelaxation besprochen werden. Im dritten Beitrag dieses Bandes behandelt A. EISENBERG das Phänomen der Viskoelastizität vom makroskopischen, molekularen und experimentellen Standpunkt aus. Ein ausführlicher Abschnitt ist der Gummielastizität gewidmet. Der vierte und letzte Artikel stammt von A. T. BULLOCK und betrifft die Relaxation der Kernmomente in Flüssigkeiten, die ja auch vom Rotationsverhalten der Moleküle abhängt. – Alle Artikel sind übersichtlich gegliedert und mit zahlreichen Literaturzitierten versehen, weshalb auch dieser Band dem erfahrenen Physiker oder Physikochemiker, der sich über den derzeitigen Stand des Wissens in einer der erwähnten Spezialrichtungen informieren will, sehr empfohlen werden kann.

H. Labhart

*Methoden der enzymatischen Analyse*. Herausgegeben von H. U. BERGMAYER. 2., erweiterte und neubearbeitete Auflage. 2 Bände mit insgesamt LXIX + 2220 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1970. Beide Bände zusammen DM 285,-. – Die 1. Auflage des «Bergmayer» erschien 1962; sie wurde ins Englische übersetzt und seither

mehrmals nachgedruckt. Die beiden jetzt vorliegenden Bände gehen aber weit über den Inhalt der 1. Auflage hinaus, die stürmische Entwicklung der Enzymologie während der letzten zehn Jahre hat sich auch auf den Charakter des Buches abgefärbt. Über 200 international bekannte Fachleute haben zu diesem Werk beigetragen, dessen Inhalt einzigartig ist und der alle praktischen Aspekte der Enzymbestimmung und der enzymatischen Analyse – im einzelnen zwar knapp, aber klar und übersichtlich, im ganzen aber vollständig – deckt. Im 1. Band wird zunächst auf die praktische Bedeutung der Enzymanalysen in der Biochemie, der Medizin, der Nahrungsmittelchemie usw. eingegangen. Es folgen Kapitel, zum größten Teil von BERGMAYER selbst verfaßt, über Theorie und Praxis der Enzymbestimmung und der enzymatischen Analyse, der Automation, der Qualitätskontrolle usw. Anschließend werden weitgehend «genormte» Arbeitsanweisungen für Enzymbestimmungen gegeben. Der 2. Band enthält vor allem Anleitungen zur Bestimmung biologischer Substanzen mit Hilfe von Enzymen. Die größte – und wahrscheinlich auch nicht sehr angenehme – Leistung von BERGMAYER als Herausgeber liegt darin, daß es ihm gelang, die zweifellos sehr unterschiedlichen Manuskripte aller Mitarbeiter zu einem geschlossenen, einheitlichen und damit auch didaktisch hervorragenden Werk zu synthetisieren. Diese beiden Bände werden zweifellos für die nächsten Jahre das Standardwerk der praktischen Enzymologie sein. Dank den klaren Grundkonzepten werden sie sicher auch helfen, die Konfusion auf dem Gebiet der Nomenklatur, der Definitionen, der Einheiten usw. zu klären. Gemäß den Prädikaten «hervorragend», «einzig» und damit auch «unersetzlich», gehören die Bände nicht nur in jedes Institut und in jeden Betrieb, der sich auch nur am Rande mit Enzymen beschäftigt, sondern auch persönlich in die Hand jedes Biochemikers, Mediziners oder Biologen, der sich praktisch mit Enzymen beschäftigt.

R. Richterich

*Compilation of Reported  $F^{19}$  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. – Die hier vorliegende, bis jetzt umfangreichste Datensammlung von chemischen Verschiebungen von Fluorverbindungen enthält 6022 Werte. Die Autoren haben von den 1050 gefundenen Arbeiten, die zwischen 1951 und Mitte 1967 erschienen sind, nur rund die Hälfte verwenden können (534), da die restlichen keine eindeutig definierte Daten enthielten (!). Am häufigsten sind Fehler folgender Art aufgetreten: keine Angabe über die Referenz, keine Angabe über die Feldstärke in Fällen in denen die chemischen Verschiebungen in Hertz gemessen wurden und fehlende Definition des Vorzeichens der chemischen Verschiebung. Im vorliegenden Werk wurden alle Daten bezüglich  $\text{CFCl}_3$  als interne Referenz angegeben, wobei Umrechnungen auf andere Standards besonders dann zu Fehler führen können, wenn in der Originalarbeit eine externe Referenz verwendet wurde. Die Autoren haben keine Volumenssuszeptibilitätskorrekturen angebracht. Allerdings sind im Falle von Fluorresonanz solche Fehler nicht so schwerwiegend wie bei der Protonenresonanz, da die chemischen Verschiebungsdifferenzen in der Fluorresonanz viel größer sind. Ein Nachteil des vorliegenden Werkes ist, daß die Daten nach einem schwerfälligen System geordnet und somit nur mühsam zu finden sind. Die Praxis hat auch in der Protonenresonanzspektroskopie gezeigt, daß umfangreichere Kataloge ohne übersichtliche Ordnung und ohne einen guten Index (oder Indexe) in die Gefahr laufen, «Datenfriedhöfe» zu werden. Die Autoren des vorliegenden Werkes haben zum Handhaben der Daten einen Computer verwendet. Es ist gerade deshalb besonders schade, daß sie keine der computerkompatiblen Nomenklaturen verwendet haben. Schon z. B. durch die Verwendung der vom Chemiker leicht erlernbaren WISWESSER-Nomenklatur wäre der Wert dieser Datensammlung enorm gestiegen. Im heutigen Zeitpunkt gehört sie trotzdem in jedes Kernresonanzlaboratorium, in welchem intensiv Fluorresonanz betrieben wird.

E. Pretsch

*An Introduction to  $^{19}\text{F}$  NMR Spectroscopy*. Von E. F. MOONEY. 95 Seiten. Verlag Heyden, London/New York 1970. Broschiert DM 34,-. – Das vorliegende Büchlein wendet sich an den Chemiker, der die Fluorresonanz in der Praxis einsetzen will. Dementsprechend verzichtet der Autor auf die Theorie der Kernresonanzspektroskopie und setzt Grundkenntnisse in der Protonenresonanzspektroskopie voraus. Unwillkürlich stellt man sich dann die Frage, ob die Eigenheiten der Fluorresonanz gegenüber der Protonenresonanz mit Recht ein Buch zu füllen vermögen. Das vorliegende Büchlein erlaubt es nicht, diese Frage ohne weiteres zu bejahen. Über 50% der 95 Seiten füllen Spektren, die teilweise im Anhang (22 Seiten) abgebildet sind. Da im Buch abwechselungsweise (manchmal sogar gleichzeitig) auf Spektren im Text bzw. im Anhang hingewiesen wird, ist diese Auf-

teilung nicht glücklich. Der Text von insgesamt etwa 30 Seiten enthält neben vielen nützlichen Hinweisen auch eher triviale Interpretationen von Spektren erster Ordnung. Da man solche Interpretationen im allgemeinen eher durch Rationalisierung von Spektren lernt und da das Buch nicht für Anfänger in der Kernresonanzspektroskopie gedacht ist, scheint es, daß der Autor seine Zielsetzung besser mit einem Spektrenkatalog mit entsprechender Einführung erreicht hätte. – Es ist schade, daß über das Vorzeichen in der Angabe der chemischen Verschiebung in der Fluoreszenz immer noch keine Einigkeit herrscht. Vor einigen Jahren hat der Autor des vorliegenden Werkes noch die von der ASTM (American Society for Testing and Materials) vorgeschlagene Konvention befolgt (positiv ist eine Verschiebung nach höherem Feld); im vorliegenden Werk werden jedoch entgegengesetzte Vorzeichen verwendet, obwohl sich in Übereinstimmung mit einem kürzlich erschienenen Katalog von chemischen Verschiebungen von Fluorverbindungen die Mehrzahl der Autoren an die ASTM-Konvention hält.

E. Pretsch

*Crystal Structures*, Vol. 6: *The Structure of Benzene Derivatives*, Part 1. Von R. W. G. WYCKOFF. 2nd Edition. VIII + 455 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 260 s. – In diesem ersten Teil werden die Kristallstrukturen von Verbindungen mit einem Benzolring in der für den Verfasser bekannten meisterlichen Darstellung besprochen. Dieses Kapitel (XV.A) gliedert sich in sieben Unterabschnitte: I. Benzol und seine Additionsprodukte, II. bis VII. Verbindungen, welche einen mono-, bi-, tri-, tetra-, penta- bzw. hexa-substituierten Benzolring enthalten. Neben Röntgen- werden auch Neutronenbeugungsergebnisse angeführt. Ein Sach- und Literaturregister (bis und mit 1967) beschließen diesen Band dieses einmaligen Standardwerkes.

W. Nowacki

*Elements of Chemical Kinetics*. Von M. PRETTRE und B. CLAUDEL. Documents on Chemistry. XVI + 184 Seiten. Gordon & Breach, London/New York/Paris 1970. Gebunden £ 7.10.0. – Die Autoren haben im vorliegenden Band 1 der Reihe «Documents on Chemistry» den Versuch unternommen, das Gebiet der chemischen Kinetik als eine praxisnahe Wissenschaft darzustellen. So werden beispielsweise am Ende jedes Abschnittes neben einschlägigen Literaturreferenzen zum Teil einfachere, zum Teil recht anspruchsvolle Übungsaufgaben über aktuelle kinetische Probleme gestellt. Im weiteren wird, ohne auf experimentelle Details oder zu weit führende Theorien einzugehen, im Zusammenhang mit der Abklärung chemischer Reaktionsmechanismen die sinnvolle Verknüpfung zwischen Theorie und Experiment aufgezeigt. In einem ersten Teil werden die allgemeinen Prinzipien der spontan ablaufenden Reaktionen unter Einbezug der photo- und strahlungsaktivierten wie auch der Kettenreaktionen behandelt. Der zweite Teil befaßt sich mit den katalytischen Reaktionen, insbesondere mit der heterogenen Gasphasenkatalyse, wobei sowohl auf die Anwendung im Laboratorium wie auch in der Industrie eingetreten wird. Bedauerlicherweise werden die bei heterogenen Reaktionen oft auftretenden Diffusionsvorgänge nur ganz am Rande gestreift. Davon abgesehen ist es den Autoren aber gelungen, den Studierenden in höheren Semestern wie auch dem in der Praxis stehenden Chemiker klare und präzise Ideen über die Prinzipien der chemischen Kinetik zu vermitteln.

G. Gut

*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*. Kapitel 37: *Gewürze*, 64 Seiten. Gelocht für Ordner. – Zu den bereits erschienenen neun Kapiteln in der Methodensammlung für den amtlichen Chemiker sind mit der 4. Lieferung deren fünf weitere hinzugestoßen. Es wurde mit diesen ein neues Ringheft begonnen, womit in Anbetracht der vorgesehenen 56 Kapitel gleichzeitig der Informationsreichtum überblickbar wird, den der fertige 2. Band des Lebensmittelbuches mit seinen 56 Kapiteln aufweisen wird. Das bereits erschienene Kapitel Milch wird nun ergänzt durch die Methoden zur Untersuchung von Käse, Rahm und Rahmeis. Das Kapitel Käse wird in sinnvoller Weise nach den verschiedenen Untersuchungszielen geordnet. Es enthält neben den Methoden, die zur Überprüfung der gesetzlichen Anforderungen dienen, auch solche zur Gehaltsbestimmung der wichtigsten Inhaltsstoffe sowie zur Ermittlung der Behandlungsarten und der Qualität, wie z.B. die Bestimmung des pH-Wertes (samt Richtlinien zur Beurteilung dieser Meßergebnisse). Das Kapitel enthält zudem wertvolle Tabellen, welche die verschiedenen Käse in ihrer Zusammensetzung charakterisieren. – Das Kapitel Rahm enthält die Methoden zur Bestimmung von Gehaltszahlen und Qualität, bei denen – im Gegensatz zum Kapitel Käse – einzig die Beurteilungs-

hinweise für die gemessenen pH-Werte fehlen. Man hätte sich zudem eine etwas verbindlichere Beurteilung der Kennzahlen für die Schlagfestigkeit gewünscht. Dieser Wunsch bezieht sich gleicherweise auf die Methode zur Bestimmung der Schwellung von Rahmeis, für dessen Untersuchung ebenfalls die notwendigen Methoden angegeben sind, wenn auch gesetzliche Anforderungen hierüber noch fehlen. – Zur Untersuchung von Frucht- und Gemüsesäften, Konfitüren, Gelees und ähnlichen Produkten steht nun eine reichhaltige Auswahl von Untersuchungsmethoden zur Verfügung. Besonders zu erwähnen sind die wertvollen Angaben über das Vorkommen der zahlreichen in Früchten vorkommenden Säuren und deren chromatographischen Identifizierung, ferner die ausführlichen Tabellen über die Brechungsindizes von Saccharose-Lösungen. Ein etwas aufwendiger, aber im Sinne eines ersten Screening nützlicher Gärtest erlaubt die Prüfung auf die Anwesenheit von Konservierungsmitteln jeder Art. – Das Kapitel Pilze ist vor allem im Hinblick auf den Gebrauch durch die amtlichen Pilzkontrolleure mit ihrer Spezialausbildung angelegt, wobei hierfür die VAPKO-Liste (auf welche verwiesen wird) mit Vorteil als Richtliste gleich mit in das Kapitel hätte aufgenommen werden dürfen. Die nachträgliche Einfügung wird dank der Ringbuchform des 2. Bandes leicht möglich sein. – Das Kapitel Gewürze enthält neben der bewährten HADORNschen Bestimmung der ätherischen Öle eine interessante chromatographische Methode zur Unterscheidung von Knoblauch und Zwiebelpulver, ferner eine Beschreibung der wichtigsten Gewürze und Gewürzkräuter. Wiewohl die verbale Beschreibung der Morphologie präzise und umfassend ist, vermißt man doch die dazugehörigen Bilder, die erst eigentlich die Beschreibungen dem täglichen, praktischen Gebrauch zuführen könnten. Es wäre zu wünschen, wenn hier photographische Bildtafeln eingefügt werden könnten. Die heute hoch entwickelte Technik der Mikrophotographie sollte geradezu ermuntern, auf diesem Gebiet eine Pioniertat zu vollbringen.

E. Baumgartner

*Organic Reaction Mechanisms*. 1969. Herausgegeben von B. CAPON und C. W. REES. XII + 709 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 220 s. – Die vorliegende Jahresübersicht von Arbeiten, die sich mit dem Mechanismus von Reaktionen im Bereiche der organischen Chemie befassen, ist die fünfte Ausgabe dieser Reihe. Die in früheren Bänden getroffene Anordnung des Stoffes wurde übernommen und ist in vierzehn Kapitel gegliedert: Carbonium Ions; Nucleophilic Aliphatic Substitution; Carbanions and Electrophilic Aliphatic Substitution; Elimination Reactions; Addition Reactions; Nucleophilic Aromatic Substitution; Electrophilic Aromatic Substitution; Molecular Rearrangements; Radical Reactions; Carbenes and Nitrenes; Reactions of Aldehydes and Ketones and their Derivatives; Reactions of Acids and their Derivatives; Photochemistry; Oxidation and Reduction. Es gibt somit kaum ein Gebiet der präparativen organischen Chemie, das bei der Zusammenstellung des Stoffes nicht berücksichtigt worden ist. Die Übersichtlichkeit bleibt durch ein sorgfältig geführtes Inhaltsverzeichnis gewahrt. In diesem Band wird außerdem ein Inhaltsverzeichnis der früheren Jahrgänge aufgeführt. Als besonders lobenswert ist zu erwähnen, daß die Referate durch zahlreiche, drucktechnisch gute Formelbilder verdeutlicht werden, was das Lesen des anspruchsvollen Textes sehr erleichtert.

O. Schindler

*Physikalische Chemie*, Teil II: *Aufbau und Eigenschaften der Kerne, Atome und Moleküle*. Von G. M. BARROW. Uni-Text-Lehrbuch. VIII + 272 Seiten. Verlag Bohmann, Heidelberg/Wien, und Vieweg, Braunschweig 1970. Broschiert DM 19,80. – Der Text *Physikalische Chemie* von G. M. BARROW wird heute von vielen USA-Universitäten als Lehrgang für die Einführung in die Physikalische Chemie für Chemiker, Physiker und Chemie-Ingenieure benutzt. Das Buch verdankt diese Sonderstellung wesentlich der einfachen enzyklopädischen Darstellung und der intensiven Anwendung anschaulicher Vorstellungen und Figuren, auch dort, wo viele mit der Materie einigermaßen vertraute Leser solche nicht für notwendig halten würden. Insbesondere befleißigt sich der Autor bei mathematischen Fragen einer in alle Einzelheiten gehenden Einläßlichkeit, welche sicherlich Chemikern, Biologen u.a. willkommen ist. Besonders in den ersten Kapiteln über die Grundlagen des Atom- und Molekelbaus, denen etwa ein Drittel des Paperbacks gewidmet ist, tritt dieser didaktische Akzent deutlich hervor. Hervorzuheben ist die saubere Darstellung gewisser Aspekte der Theorie des Drehimpulses, soweit sie für den Chemiker wichtig sind. Der allgemeine Rahmen der hier gebotenen Einführung in die Quantenchemie entspricht den Erfordernissen, die für einen sinnvollen Gebrauch semiempirischer und halbtheoretischer Methoden für praktische Anwendungen in der Chemie u. E. erfüllt sein müssen. Dementsprechend werden einige wesentliche Grundzüge dieser Näherungen auch vermittelt. Die weiteren Kapitel behandeln von



dieser Basis ausgehend einerseits die wichtigsten Arten von Molekülspektren, Rotations-, Schwingungs-, Elektronen- und Kernresonanzspektren, andererseits Struktur-Untersuchungsmethoden mittels Beugungserscheinungen. Mit einer elementaren Behandlung elektrischer und magnetischer Moleküleigenschaften und einer Übersicht über den Aufbau der Atomkerne und einigen mathematischen Anhängen schließt der Lehrgang. Die letzteren sind typisch für das didaktische Konzept in der Mathematikausbildung für Chemiker in den USA, so wie das ganze Buch die Didaktik für physikalische Chemie in diesem Lande repräsentiert. Zweifellos ist es auch für europäische Ausbildungsgänge von Interesse.

Hs. H. Günthard

*Microwave Molecular Spectra.* Von W. GORDY und R. L. COOK. *Chemical Application 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. – Bei diesem Werk handelt es sich um Teil II der bekannten Anwendungen der Spektroskopie in WEISSBERGERS «Technique of Organic Chemistry», deren 1. Auflage (1956) bereits in Teil I stark erweitert wurde. Mit dem vorliegenden Teil wird ein Kapitel der 1. Auflage auf den Umfang eines ganzen Teilbandes von etwa 750 Seiten ausgeweitet. Zweifellos entspricht diese Ausdehnung der enormen Entwicklung der Kenntnisse der Struktur und Dynamik organischer und anorganischer Moleküle, zu welcher die Mikrowellenspektroskopie in den letzten fünfzehn Jahren in einzigartiger Weise beigetragen hat. Obgleich in ein umfassendes Werk über chemische Spektroskopie eingeordnet, kann das Buch als Lehr- und Handbuch des professionellen Mikrowellenspektroskopikers gelten. Geschrieben von einem der Pioniere dieses Zweiges der Radiospektroskopie, stellt es eine vollständige Einführung dar, ohne einerseits auf alle Details der Quantenmechanik einzugehen und ohne Verzicht auf genaue Darstellung andererseits. Es ist sehr angenehm zu lesen, besonders auch deswegen, weil ein wohlausgewogener Mittelweg zwischen theoretischen Aspekten, praktischer Anwendung und Präsentation empirischer Daten eingehalten ist. Zudem ist es durchaus möglich, einzelne Kapitel mit Gewinn zu lesen, ohne das ganze Werk studieren zu müssen – ein typisches Beispiel bietet das Kapitel 13, «Bestimmung der Molekülstruktur», dessen Lektüre wohl auch für jeden Chemiker eine Vertiefung der Auffassung von Molekülstrukturen bedeutet. Im Gegensatz zu einem früheren Werk GORDYS über Mikrowellenspektroskopie sind in der neuen Fassung Informationen über die experimentelle Technik weggelassen. Ohne Zweifel wird auch sein neues Buch als Standardwerk Physikern, physikalischen Chemikern, Chemikern, Analytikern und Ingenieuren gewisser Richtungen die besten Dienste leisten, sowohl durch den Stoff als auch durch zahlreiche praktisch nützliche Hilfsmittel.

Hs. H. Günthard

*IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy.* Von N. L. ALPERT, W. E. KEISER und H. A. SZYMANSKI. 2. Auflage. XIV + 380 Seiten. Verlag Plenum Press, New York 1970. Gebunden DM 75,-. – Das vorliegende Buch gehört zur Klasse der unzähligen Werke, welche in den letzten Jahren über Infrarotspektroskopie publiziert worden sind: abgesehen von einigen Punkten, die den Autoren besonders nahestehen, stellt es Wiederholungen einiger weniger klassischer Darstellungen dieses Zweiges der Spektroskopie dar. Es behandelt vornehmlich organische Moleküle, beginnt aber mit einer Übersicht über Instrumentierung und IR-Zubehör, wobei moderne on-line-Versionen kaum berührt werden. Ein Kapitel befaßt sich mit theoretischen Betrachtungen, dabei fehlt auch eine oberflächliche Einführung in gruppentheoretische Aspekte nicht. Dem Problem der Gruppenschwingungen und deren Verwendung für Strukturbestimmungen wird breiter Raum (etwa 120 Seiten) gewidmet und im Zusammenhang damit auch eine Übersicht über die heute allgemein verfügbare Dokumentation gegeben. Ferner werden zwei kurze Kapitel über quantitative Analyse und Arbeitstechnik geboten. Diese zusammen mit dem Abschnitt über Gruppenschwingungen können für den Spektroskopiker und praktischen Chemiker als nützlich bezeichnet werden. Der Rest des Werkes ist für nahezu jeden Standpunkt zu oberflächlich oder zu kurz gehalten, um zu selbständigen Anwendungen dienen zu können. Aber auch die chemisch-spektroskopischen Kapitel sind anderswo mindestens ebenbürtig dargestellt.

Hs. H. Günthard

*Chemical Application of Spectroscopy*, Part I. Herausgegeben von W. WEST. 2nd Completely Revised and Augmented Edition. *Technique of Organic Chemistry*, Vol. IX, herausgegeben von A. WEISSBERGER. X + 486 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1968. Gebunden 160 s. – Der vorliegende Teil I des in erster Auflage 1956 erstmals erschienenen Werks über *Chemische Anwendungen der Spektroskopie* umfaßt Kapitel über Elektronenspektroskopie: eine allgemein gehaltene Übersicht in Molekülspektren von W. WEST, eine

allgemeine Theorie der Elektronenspektren von A. B. F. DUNCAN, ein Abschnitt über Interpretation von Elektronenspektren von MATSEN, BECKER und SCOTT und ein Kapitel über Lumineszenzspektroskopie von R. S. BECKER. Der Umfang und die Einläßlichkeit aller vier Kapitel ist nahezu verdoppelt worden, vor allem durch erhebliche Erweiterungen der empirischen Daten – dies, obgleich die Literatur in einzelnen Kapiteln höchstens bis 1965 berücksichtigt ist. Außer dieser Erweiterung lehnt sich die Darstellung eng an die erste Auflage an und kann wie diese als ausgezeichnete Einführung und handbuchartige Hilfe empfohlen werden (vgl. Rezension der ersten Auflage *Chimia* 10 [1956] 244).

Hs. H. Günthard

*Progress in Inorganic Chemistry*, Volume 12. Herausgegeben von S. J. LIPPARD. 399 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 185 s. – Dies ist der neueste Band dieser ausgezeichneten Reihe, welche früher von F. A. COTTON herausgegeben wurde. Der erste der vier Übersichtsartikel ist von W. L. REYNOLDS und umfaßt sämtliche Aspekte des Dimethylsulfoxids in der anorganischen Chemie. Zunächst werden die physikalischen Eigenschaften dieses wichtigen Lösungsmittels präsentiert und einige kurze Hinweise auf biologische Anwendungen gegeben. Anschließend werden die Wechselwirkungen des DMSO mit den Metallen in den verschiedenen Oxidationsstufen im einzelnen diskutiert. Ein wichtiger Beitrag über Elektronen-Transfer-Spektren stammt von C. K. JØRGENSEN. Dieses relativ neue Gebiet der Koordinationschemie steht in direktem Zusammenhang mit der Oxidierbarkeit bzw. Reduzierbarkeit von Zentralatom und Liganden in Komplexen. Bei der Spektroskopie der 3d-Metallkomplexe (J. FERGUSON) hingegen handelt es sich um eine bereits seit längerer Zeit etablierte Disziplin. Eine Übersicht im Rahmen dieser Fortschrittsreihe kann sich notgedrungen nur auf eine Auswahl typischer Aspekte beschränken. Der letzte Beitrag befaßt sich mit der strukturellen Systematik von 1,1- und 1,2-Dithiolatkomplexen. Bereits in früheren Bänden dieser Reihe wurden die chemischen und spektroskopischen Gesichtspunkte dieser Chelate mit Schwefelliganden eingehend behandelt. So kann sich R. EISENBERG ausschließlich den Untersuchungen zur Aufklärung der molekularen Strukturen widmen, vor allem den Ergebnissen von Röntgenstrukturanalysen.

G. Geier

*Electronic Structure and Chemical Binding* (with special reference to inorganic chemistry). Von O. K. RICE. XVIII + 511 Seiten. Verlag Dover, New York 1969. Paperback \$ 3.75. – RICES Buch, welches nunmehr als Paperback erhältlich ist, erschien 1939 als Pionier einer physikalischen Interpretation chemischer Fakten und darf als klassisches Werk in der Entwicklung der Chemie bezeichnet werden. Ob schon viele der darin aufgeführten empirischen Daten veraltet, erscheint der «approach» durchaus modern. Von diesem Standpunkt aus kann das Studium des Buches auch heute jedem Studierenden als Einführung in ein modernes Konzept der Chemie vorbehaltlos empfohlen werden. Zwei Fünftel des Werkes sind den für dieses Konzept relevanten Teilen der Physik, vornehmlich der Grundlagen des Atombaus, gewidmet. Daran schließen sich mehr qualitative Konzepte allgemeiner Bedeutung wie Bindungspolarisation, Elektronegativität u. a. m. sowie die heute übliche Diskussion der Struktur typischer Bindungs- und Festkörperklassen und der Übergänge zwischen diesen. Die Darstellung schließt mit einem Abschnitt über metallische Kristalle und einer bemerkenswert aktuellen Besprechung der Struktur von Wasser, wässriger Elektrolytlösungen und Säuren und Basen.

Hs. H. Günthard

*Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie.* Von H. AUTERHOFF, unter Mitarbeit von J. KNABE. 6., neubearbeitete und erweiterte Auflage. XII + 536 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1971. Gebunden DM 54,-. – Die neueste Auflage des allseits beliebten und geschätzten Standard-Lehrbuches von AUTERHOFF brachte die Darstellung der pharmazeutischen Chemie, unter Berücksichtigung der Analyse, Pharmakologie und Toxikologie der gebräuchlichsten anorganischen und organischen Arzneistoffe, auf den heutigen Stand der Kenntnisse. Gegenüber der früheren Auflage wurde die vorliegende 6. Auflage weitgehend umgestaltet, eine Reihe von Kapiteln neu aufgenommen, verstreut untergebrachte Angaben in Abschnitte untergebracht und neue Arzneimittel aufgenommen. Neu eingeführt wurden u. a. Kapitel über die Konstitutionsklärung und Charakterisierung organischer Verbindungen mit physikalischen Methoden (Elektronen-, IR-, NMR-, Massenspektren, Polarographie und Röntgenstrahlenbeugung), über die enzymatische Analyse sowie über die Resorption, Verteilung, Biotransformation und Ausscheidung. Radioaktive Isotope, Kolloide, Übergangselemente, Kunststoffe und Tenside wurden in getrennte Abschnitte zusammengefaßt. In der Zwischenzeit eingeführte und bewährte Arzneistoffe wurden eingefügt, wie z. B. Berenil,  $\beta$ -Rezeptorenblocker, Carbenicillin, Daunorubicin,

Glybenclamid, Hexobendin, Intestopan, Lincomycin, Medazepam, Oxazepam, Pentamidin, Pentazocin, Peruvosid, Pyrimethamin, Valepotriat. Auch diese neue Auflage kann den Pharmaziestudenten und den praktischen Apothekern als das Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie empfohlen werden, stellt es doch die Tatsachen in klarer, leicht verständlicher und didaktisch sehr geschickter Form dar.

X. Perlia

*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. – Die Entdeckung des Penicillins eröffnete der Medizin neue therapeutische Möglichkeiten. Es schlossen sich bald die weiteren Antibiotika an, doch konnten die Penicilline und die später entwickelten, auch oral wirksamen, semisynthetischen Penicilline ihren Platz im Arzneischatz des Arztes bis heute erfolgreich behaupten. Als  $\beta$ -Lactame erregten die Penicilline und die eng verwandten Cephalosporine seit jeher das besondere Interesse des Chemikers. Die Totalsynthese von SHEEHAN einerseits und WOODWARD andererseits und ihren Mitarbeitern bezeugen dies in eindrucksvoller Weise. Die vorliegende Monographie vermittelt nun einen Überblick über die synthetischen Arbeiten auf dem Gebiete des Penicillins und Cephalosporins C und ihrer Analogen, die bis Anfang 1969 publiziert worden sind. Diese Zäsur ist willkürlich und markiert keinen Abschluß dieses Arbeitsgebietes, denn gerade in jüngster Zeit sind weitere bemerkenswerte Resultate mehrerer Forschergruppen bekanntgeworden. Die beiden vorhergehenden Kapitel sind der Chemie der  $\beta$ -Lactame sowie den generellen physikalischen Eigenschaften der Penicilline und Cephalosporine gewidmet. Das Büchlein, das flüssig geschrieben und gut dokumentiert ist, richtet sich vorwiegend an den Synthetiker und den in der «medicinal chemistry» tätigen Forschungschemiker. Zweifellos wird es ihnen wertvolle Anregungen vermitteln können.

Ch. Tamm

*Chemistry of Sphingolipids.* Par D. SHAPIRO. Série Actualités scientifiques et industrielles 1338. 112 pages. Edition Hermann, Paris 1970. Paperbound 30 F. – In der von EDGAR LEDERER herausgegebenen Serie von Monographien über Themen der Naturstoffchemie ist nunmehr der 9. Band erschienen, welcher der Chemie der Sphingolipide gewidmet ist. Es handelt sich um Lipide, die sich von der Base Sphingosin ableiten. Sie spielen eine wichtige Rolle als Strukturelemente des Nervengewebes. Es ist bekannt, daß mehrere erbliche Krankheiten eine Folge enzymatischer Defekte sind, die ihrerseits einen abnormalen Metabolismus der Sphingolipide hervorrufen. Die biologische Bedeutung dieser Stoffe ist evident. Sie erfordert nicht nur eine exakte Kenntnis ihrer Struktur, sondern auch rationale chemische Synthesen, um sie in genügenden Mengen für die biologischen Untersuchungen bereitstellen zu können. Dem interessierten Chemiker versucht nun das vorliegende Buch zu helfen, denn das Hauptgewicht liegt auf der Chemie. Der Autor legt kurz die Strukturaufklärung der besonders wichtigen Substanzen dar und faßt dann die synthetischen Methoden für die einzelnen Substanzklassen zusammen. Damit wird eine spürbare Lücke in der Literatur ausgefüllt. Der Text ist klar abgefaßt und mit einem umfangreichen Literaturverzeichnis versehen. Aber nicht nur dem biochemisch interessierten Spezialisten, sondern auch dem allgemeinen Synthetiker wird das Buch nützlich sein.

Ch. Tamm

*Der Absatz in der chemischen Industrie.* Von H. KÖLBEL und J. SCHULZE. XV + 732 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Gebunden DM 128.–. – Mit der immer größer werdenden Spezialisierung in allen wissenschaftlichen, technischen und ökonomischen Sparten wird es immer notwendiger, zwischen den Spezialgebieten auch die nötigen Querverbindungen zu schaffen und dem jeweiligen Spezialisten wenigstens einen Einblick in die angrenzenden Arbeitsbereiche zu vermitteln. Für das chemische Fachgebiet liegt nun erstmalig ein Werk vor, das diesen Zwecken dient. Die Verfasser bringen damit zum Ausdruck, daß es nicht getan ist, neue chemische Verbindungen aufzufinden und die Produkte technisch und wirtschaftlich herzustellen, sondern daß weitere Gesichtspunkte entscheidend sind, ob ein Erzeugnis mit Erfolg in ein Fabrikationsprogramm aufgenommen werden soll. Dazu gehören die Absatzverhältnisse im weitesten Sinne des Wortes. Wohl befassen sich damit wiederum spezifisch die Betriebswirtschaftler und Planer, die Kalkulationsabteilungen, die Marktforschung, die Patent- und Propaganda-Abteilungen. Sie alle vermögen aber nur erfolgreich zu sein, wenn sie in Zusammenarbeit unter sich und engem Kontakt mit den forschenden und entwickelnden Fachkräften stehen. Eine solche gesamtwirtschaftliche Denkweise verlangt aber für jeden Spezialisten ein gegenseitiges Verständnis für die dort bestehenden grundsätzlichen Regeln und Gesichtspunkte. – Im vorliegenden Buch

wird in acht sich logisch folgenden Hauptkapiteln das ganze Entwicklungsfeld chemischer Erzeugnisse von der Forschung bis zum Verkauf behandelt. Anschließend an Forschung und Technisierung umfassen sie die Absatzsysteme und Absatzwege, die zweckmäßige Erforschung des Marktes bis zu den Grenzen einer sinnvollen Prognose, die Produkt- und Programmgestaltung von der Forschung über die Qualitätssicherung bis zur Patentpolitik. Die Grundsätze der Preispolitik werden systematisch besprochen, und schließlich wird auch der Chemiewerbung mit ihren vielschichtigen Möglichkeiten ein Kapitel gewidmet. – Bei dieser Fülle an Stoff mußte wohl manches Wichtige nur kurz behandelt werden. Durch diesen Umstand aber und den Einbau vieler Beispiele aus den verschiedensten Produktgebieten und Arbeitssektoren gewinnt der Text an Klarheit. Aufgenommene statistische Unterlagen, zum Teil graphisch dargestellt, sind eine willkommene Bereicherung. Wer sich stärker in einzelne Fragen vertiefen will, dem steht als Hilfsmittel eine jedem Kapitel zugeordnete Literaturzusammenstellung zur Verfügung. – So dürfte das vorliegende Werk den in den einzelnen Sparten der chemischen Industrie tätigen Fachleuten, vor allem den Chemikern und Verfahreningenieuren, die in Forschung, Entwicklung oder Produktion arbeiten, eine willkommene Möglichkeit bieten, sich mit den anderen nahestehenden Sparten vertraut zu machen. Aber auch den Studierenden höherer Semester kann es dank seiner Verständlichkeit als Ergänzung zu ihrem engeren Fachstudium und mit als eine Basis für ihre spätere Berufsausübung warm empfohlen werden. – Der Preis des Buches rechtfertigt sich durch Umfang und Reichhaltigkeit wie die gediegene Ausführung. Jeder Leser wird den beiden Autoren für ihre große und nützliche Arbeit aufrichtig Dank wissen.

A. Guyer

*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.–. – Das Ziel dieser neuen Reihe wird am besten durch das Zitat des Herausgebers wiedergegeben: «The Publisher and the Editors of this series, Progress in Molecular and Subcellular Biology, are undertaking the task of selecting and serially publishing progress reports at a time at which the scientific literature is flooded with source and review articles and at which some molecular geneticists believe that the field has entered into its academic phase in which further results will be merely consequences of conceptualizations which are by now well-established. I have attempted to exemplify some areas of future investigations which appear to transcend simplistic extrapolation from biochemical genetics. Molecular genetics may be considered a field that was, but molecular biology in a wider sense has just begun. We intend to communicate both the academic accomplishments of the established field and progress in the coming molecular biology» (F. E. HAHN on Molecular Biology). Die verschiedenen Beiträge behandeln außer aktuellen Problemen der «klassischen» Molekularbiologie (The Biological Significance of the Genetic Code – C. R. WOESE; Errors in Translation – J. DAVIES; The Incorporation of Fluorouracil into RNA and its Molecular Consequences – H. G. MANDEL) auch deren Grenzgebiete, in welchen die Molekularbiologie ihre ersten Schritte macht (Organelle Biogenesis: The Chloroplast – R. M. SMILLIE und N. S. SCOTT; Macromolecules and Brain Function – B. W. AGRANOFF). Die Artikel sind klar und lebendig geschrieben.

G. Semenza

*Organisch-Chemische Experimentierkunst.* Herausgegeben von G. HILGETAG. 4. Auflage. XXVI + 1216 Seiten. Verlag Barth, Leipzig 1970. Gebunden MDN 72.–. – Auf Grund seiner Gliederung (apparative Technik – die Reaktion – Analyse des Produktes) war das ursprüngliche Werk von C. WEYGAND in erster Linie an den in der praktischen Ausbildung stehenden Chemiker gerichtet; es wurde in der Folge zweimal im gleichen Sinne überarbeitet und ergänzt. – Die jetzt als 4. Auflage vorliegende Fassung ist im Hinblick auf die präparativ verwertbaren Reaktionen ganz außerordentlich erweitert worden. Dafür sind die früheren Kapitel zur Laboratoriumstechnik und organischen Analytik bis auf die Reindarstellung von trockenen Lösungsmitteln und Gasen sowie einer Technik zum Arbeiten mit kleinen Substanzmengen weggefallen. Das Buch dürfte daher bevorzugt dem ausgebildeten, synthetisch arbeitenden Chemiker von Nutzen sein. Es enthält in der bewährten, seinerzeit von C. WEYGAND erstellten und später vom «Theilheimer» übernommenen Anordnung eine Fülle von Reaktionen aus praktisch jedem Gebiet der organischen Synthese, die durch über 8000 Literaturzitate belegt sind. Neben ältesten, dank der heutigen Labortechnik und Kenntnisse zum Teil überholten Prozeduren, sind durchaus die neuesten Verfahren (bis 1969) gleichwertig berücksichtigt. Als neue Kapitel sind die Methoden zur Herstellung von deuterierten Verbindungen und organischen Phosphorderivaten hinzugekommen; das gleiche gilt für die



Synthese von metallorganischen Zwischenprodukten und viele in jüngster Zeit verstärktes Interesse beanspruchende Stickstoffverbindungen. – Das etwa 1200 Seiten umfassende Werk wird zu einem vernünftigen Preis angeboten und sollte in der Handbibliothek des organischen Praktikers nicht fehlen. Da jedem Syntheseproblem eine knappe, theoretische und allgemein chemische Aspekte erfassende Einleitung vorangestellt ist, wird es ihm viele Anregungen vermitteln, manchen Gang zur Hauptbibliothek ersparen und gleichzeitig eine wertvolle Hilfe sein, spezielle Fachliteratur mit kleinstem Zeitaufwand ausfindig zu machen.

H. Moll

*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. – Als achten Band in der Reihe «Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation» bringt Wiley-Interscience mit A. L. BURLINGAME als Herausgeber eine Auswahl von Übersichtsartikeln zur Massenspektrometrie in der Organischen Chemie. Kompetente Fachleute referieren über neun Themen, von denen sich eines mit instrumentellen Problemen (Massendiskriminierung von Sekundärelektronenvervielfachern) beschäftigt, zwei mit Grundlagen der massenspektrometrischen Strukturanalyse (Korrelation von Ionenstrukturen mit der Energetik ihrer Bildung und Ionenabbaumechanismen), drei mit methodischen Fragen (praktische Aspekte der Hochauflösung, Ionisationsmethoden und direkte instrumentelle Kopplung von Gaschromatographie mit der Massenspektrometrie), drei mit speziellen Gebieten der praktischen Anwendung (Analyse komplexer Naturstoffe, Untersuchung von Geruchs- und Aromastoffen, Bearbeitung organisch-geochemischer Probleme). – Die Themenauswahl mag auf den ersten Blick im Rahmen dieser Fortschrittsreihe ein wenig willkürlich erscheinen, ist aber wohl mit dem Wissen um bereits publizierte Sammelreferate über Massenspektrometrie getroffen worden, die es vorzüglich ergänzt. Als Ergänzung in diesem Sinne ist das Werk sehr willkommen, auch wenn man den Eindruck gewinnt, daß der eine oder andere Beitrag zwei Jahre vor der Drucklegung fertiggestellt war. Die Behandlung der einzelnen Abschnitte ist so unterschiedlich wie die Themen, variierend zwischen der vielleicht allzu knappen Darstellung der Kombination GC/MS (die allerdings in anderen Kapiteln ergänzt wird) und der recht umfassenden Diskussion der Ionisationsmethoden. Die Literaturübersichten erheben keinen Anspruch auf Vollständigkeit, geben aber einen guten Überblick bis und zum Teil mit 1968. Die Ausstattung des Werkes entspricht dem hohen Standard des Verlags und läßt kaum Wünsche offen. Der Band wird den Spezialisten auf dem Gebiet der Massenspektrometrie und den analytischen Praktiker interessieren und ist beiden zu empfehlen.

J. Seibl

*The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups*, Teil II. Herausgegeben von H. FEUER. XIV + 447 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden 210 s. – Das vorliegende Buch ist der zweite der beiden Bände, welche der Nitro- und Nitrosogruppe gewidmet sind; sie erscheinen im Rahmen der Reihe «The Chemistry of Functional Groups» (Herausgeber: S. PATAI). Der erste Band (bereits früher erschienen) enthält 9 Kapitel: Theoretische Aspekte der C–NO- und C–NO<sub>2</sub>-Bindungen (G. H. WAGNIÈRE), Spektroskopie der Nitrogruppe (C. N. R. RAO) und der Nitrosogruppe (C. N. R. RAO und K. R. BHASKAR), Photochemie der Nitro- und Nitrosogruppe (H. A. MORRISON), Bildung und Reaktionen der Nitrosogruppe (J. H. BOYER), Bildung aliphatischer und alizyklischer Nitroverbindungen (H. O. LARSON), Nitronsäuren und deren Ester (A. T. NIELSEN), Aktivierung nukleophiler aromatischer Substitutionen durch Nitrogruppen (Th. J. DE BOER und I. P. DIRKX), Bildung, Eigenschaften und Reaktionen von Nitraminogruppen (G. F. WRIGHT). Der nun vorliegende zweite Band enthält 6 Kapitel und behandelt die Bildung aromatischer Nitroverbindungen (W. W. WEAVER), den Einfluß der Nitrogruppe einerseits auf elektrophile und radikalische aromatische Substitutionen (T. URBANSKI), andererseits auf aliphatische Systeme (H. H. BAER und L. URBAS), Biochemie und Pharmakologie von Nitro- und Nitrosogruppen (J. VENULET und R. L. VAN ETEN), Synthese und Reaktionen von Trinitromethyl-Verbindungen (L. A. KAPLAN) und die Additionsverbindungen (z. B. Meisenheimer-Komplexe) von Polynitroaromaten (T. N. HALL und C. F. PORANSKI jr.). – Der heterogene Aufbau, eine grundsätzliche Schwäche von «Mehrautoren-Büchern» tritt bei diesem Werk ganz besonders zutage, sind doch die verschiedenen Kapitel zusammenhangslos aneinandergereiht. Als besonders wertvolle und lehrreiche Kapitel müssen jene über die theoretischen Aspekte und über die Spektroskopie der C–NO<sub>2</sub>- und C–NO-Bindungen als auch die Beiträge über die Bildung und Eigenschaften von Nitroamino-Gruppen sowie über die Additionsverbindungen von Polynitroaromaten

hervorgehoben werden. Die übrigen Kapitel enthalten nützliche Hinweise für den synthetisch interessierten Leser. Leider wird in einigen dieser Beiträge über Aspekte der physikalisch-organischen Chemie in einer Weise berichtet, daß der Eindruck entstehen muß, die Autoren selbst haben den Stoff nicht genügend verarbeitet: So wird z. B. nicht klar unterschieden zwischen einem geschwindigkeitsbestimmenden und einem geschwindigkeitslimitierenden Schritt einer Reaktion. Ferner muß der Leser aus dem Energieprofil (Fig. 1) auf Seite 6 (Band II) schließen, daß bei Nitrierungen die Protonübertragung geschwindigkeitslimitierend ist (Zerfall des  $\sigma$ -Komplexes in die Edukte und Protonübertragung vom  $\sigma$ -Komplex gleich schnell dargestellt), was sich in einem primären Isotopeneffekt manifestieren müßte; dies aber widerspricht – wenn man von einigen wenigen Ausnahmen absieht – der experimentellen Erfahrung. Weiterhin ist es überraschend, daß im Zusammenhang mit der Selektivität von Nitrierungen die Fragen von diffusionskontrollierten Reaktionen und Mischeffekten nicht eingehender diskutiert worden sind, weiß man doch heute um die große Bedeutung solcher Effekte auf die Produktverteilung einer Reaktion. Trotz diesen Unzulänglichkeiten können beide Bände dieses Werkes sowohl dem Spezialisten als auch jenem, der es werden möchte, wertvolle Anregungen geben.

P. Rys

*Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. Von W. STUMM und J. J. MORGAN. XVI + 583 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden 235 s. – Das Verhalten natürlicher Wässer wird auf thermodynamischer Basis interpretiert. Da es sich um ein Lehrbuch handelt, genügen auch geringe chemische Vorkenntnisse, um sich in das komplexe Gebiet der Wasserchemie einzuarbeiten. Das Buch richtet sich somit nicht nur an Chemiker, sondern auch an den weiten Kreis von Fachleuten, die sich in irgendeiner Art mit Wässern beschäftigen. Der didaktisch hervorragende Aufbau, die Übungsaufgaben zu jedem Kapitel und die zahlreichen Literaturhinweise machen das Buch außerdem zum geeigneten Lehrmittel für die Ausbildung von Chemikern; es könnte einer Vorlesung über Lösungschemie zugrunde gelegt werden. – Die Hauptkapitel sind: Chemical Thermodynamics of Natural Waters, Acids and Bases, Dissolved Carbon Dioxide, Precipitation and Dissolution, Aspects of Coordination Chemistry, Oxidation and Reduction, The Regulation of the Chemical Composition of Natural Waters, The Solid-Solution Interface, Case Studies. – Dem Buch ist eine weite Verbreitung zu wünschen, denn es besteht immer noch der Eindruck, daß bei Wasserfachleuten vielfach das Verständnis für die physikalisch-chemischen Zusammenhänge fehlt.

R. Grauer

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

*Photometric Organic Analysis. Basic Principles with Applications*, Part I. Von E. SAWICKI. Chemical Analysis, herausgegeben von P. J. ELVING und I. M. KOLTHOFF, Vol. 31. XV + 679 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 15.25.

*Survey of Organic Syntheses*. Von C. A. BUEHLER und D. E. PEARSON. IX + 1166 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 13.00.

*Ferroelectric Materials and Ferroelectricity*. Herausgegeben von T. F. CONNOLLY und E. TURNER. Solid State Physics Literature Guide, Vol. 1. XI + 685 Seiten. Plenum Press, New York/Washington/London 1970. Gebunden \$ 35.–.

*Inorganic Reaction Mechanisms*. Herausgegeben von J. O. EDWARDS. Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 13. VII + 350 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden £ 7.50.

*An Introduction to the Chemistry of Benzenoid Compounds*. Von M. TOMLINSON. X + 207 Seiten. Pergamon Press, Oxford/New York/Toronto 1971. Gebunden £ 2.75.

*Merrifield-Synthese symmetrischer Cystinpeptide*. Von W. LUNKENHEIMER. Forschungsberichte des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 2130. 74 Seiten. Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen 1970. Broschiert DM 57,40.

*Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth*. Von G. O. DOAK und L. D. FREEDMAN. The Chemistry of Organometallic Compounds, herausgegeben von D. SEYFERTH. XIV + 509 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 12.00.

*Progress in Separation and Purification*, Vol. 3. Herausgegeben von E.S. PERRY und C.J. VAN OSS. XI + 316 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 9.35.

*Naturally Occurring Quinones*. Von R.H. THOMSON. 2. Auflage. VII + 734 Seiten. Academic Press, London/New York 1971. Gebunden £ 12.-.

*The Analysis of Elemental Boron*. Von M.W. LERNER. AEC Critical Review Series, Vol. 5. IX + 125 Seiten. U.S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge (Tenn.) 1970. Broschiert \$ 3.-.

*Marketing Guide to the Chemical Industry*. Herausgegeben von P. NOBLE. Kline Industrial Marketing Guide. 240 Seiten. Charles H. Kline, Fairfield (N.J.) 1971. Broschiert \$ 36.

*Organometallic Reactions*, Vol. 1. Herausgegeben von I. BECKER und M. TSUTSUI. VIII + 389 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 3.50.

*Phase Equilibrium in Process Design*. Von H.R. NULL. XII + 275 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 3.50.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Syntex/Varian Unit Announces New 15-Second System for Detecting "Hard" Drug Use

A new system which can detect as little as one-billionth of a gram of "hard" drugs or drug metabolites in the human body within 15 seconds—using stable free radical (spin label) reagents and electron spin resonance spectroscopy—has been announced by Syva Corporation (formerly Synvar), a cooperative effort of Syntex and Varian.

Developed for use in the growing number of heroin treatment programs, the system, called FRAT<sup>TM</sup> for Free Radical Assay Technique, is capable of detecting opiates, including heroin and its natural and synthetic derivatives, cocaine, and amphetamines and barbiturates.

Conventional analytical methods, using thin layer chromatography (TLC) techniques require outside laboratories to conduct the tests whose results take from one to eight days, as compared with the near-instantaneous FRAT method. Further, TLC tests cost from \$ 3.00 to \$ 8.00, whereas the FRAT system costs under \$ 1.50 per test.

Syva revealed it has been developing instant assay system technology over the past five years and that FRAT is only the first practical application. FRAT itself, as well as other Syva instant assay systems still under development, also will have wide application in areas such as medical analysis of body fluids for hormones, enzymes and other constituents.

In the Syva system, new free radical reagents and a specially-modified electron spin resonance (ESR) spectrometer are combined to achieve the precise and economical measurements.

The reagent is made by attaching a nitroxide radical to morphine at the phenolic hydroxyl position, resulting in a "spin labeled" morphine. Antibodies are then prepared in animals against a covalent conjugate of morphine with bovine serum albumin, and the spin-labeled morphine added to them to make the reagent.

When 25 microliters of this reagent are added to an equal amount of urine containing morphine, the morphine displaces the spin-labeled morphine from the antibody site in the reagent.

When this mixture is introduced into the cavity of an electron spin resonance spectrometer, sharp peaks are yielded which directly measure the drug's concentration in the urine.

The second technical development in assembling the FRAT system was the design of a low-cost electron spin resonance spectrometer requiring few controls. The compact, highly sensitive instrument is nevertheless so simple to operate than any untrained person could conduct precise tests and without interpretation get results that are both qualitative and quantitative.

Other drugs can be assayed analogously to morphine in the FRAT system. Thus, even the so-called "soft" drugs such as amphetamines and barbiturates can be detected with equal ease and rapidity.

Syva said the sensitivity of FRAT is 1,000 times greater than with TLC methods, and that the TLC technique requires nearly a full microgram of sample as compared with FRAT's one nanogram. Also, the FRAT technique allows assaying of the total urinary excretion of heroin or morphine metabolites and related compounds without any preliminary hydrolysis of the sample. Conversely, one can hydrolyze samples as usual and then take advantage of FRAT's greater sensitivity to detect narcotic use several days later than is possible with TLC methods.

An added advantage of the system, Syva pointed out, is that the antibody in the reagent reacts with molecules of the drug but not with those of unrelated compounds, so that no false positive results are indicated, a common fault with TLC analysis. An example, Syva scientists said, is the system's insensitivity to oxymetazoline, a sym-

pathomimetic nasal decongestant which yields a false positive morphine reaction in standard TLC procedures. This means prescription medication doesn't void FRAT's results in such cases.

### Neue Farbstoffe und Musterkarten

#### ® Drimaren R

##### Hochreaktive Farbstoffe für Färbung und Druck

Mit diesem neuen Farbstoffsortiment stellt SANDOZ AG, Basel, eine vollständige Gamme brillanter, wasserlöslicher Reaktivfarbstoffe vor, die sich zum Färben und Bedrucken von Baumwolle und regenerierten Cellulosefasern nach verschiedenen Verfahren eignen.

Die Drimaren-R-Farbstoffe sind nach einem grundlegend neuen chemischen Prinzip aufgebaut und unterscheiden sich von anderen Reaktivfarbstoffen insofern, als sie nicht nur eine sehr hohe Reaktionsfähigkeit und – aufgrund der äußerst stabilen chemischen Bindung – hervorragende Naßeichtheiten aufweisen, sondern auch gleich gute Fixiereigenschaften zeigen. Dies ermöglicht ihren universellen Einsatz und eine unbeschränkte Kombinierbarkeit; die Farbstoffe genügen somit allen Anforderungen der modernen, rationalen Produktion. Für das kontinuierliche Färben von Mischgeweben aus Polyester/Cellulosefasern besteht außerdem die Möglichkeit, die Drimaren-R-Farbstoffe in Kombination mit den bewährten ® Foron-Farbstoffen einzusetzen.

Alle Farbstoffe der neuen Reihe weisen gute bis sehr gute Allgemeineichtheiten auf.

**Färbung.** Die Drimaren-R-Farbstoffe können – je nach vorhandenem Maschinenpark – nach verschiedenen Foulard-Verfahren eingesetzt werden, wobei zu erwähnen ist, daß sie sich sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen fixieren lassen. Die hohe Ausgiebigkeit, das vorzügliche Aufbauvermögen und die einfache Arbeitsweise beim Ansetzen der Klotzflotte sind besonders hervorzuhebende Eigenschaften. Ferner sind die perfekte saure und alkalische Hydrolysenbeständigkeit der Färbungen, die dem Standard der Drimaren-X- und -Z-Färbungen entsprechen, sowie die Tatsache, daß nach einer einheitlichen Rezeptur für Baumwolle und Regenerat-cellulose gearbeitet werden kann, Eigenschaften, die den heutigen Praxisanforderungen sehr entgegenkommen.

**Druck.** Für den Druck auf Cellulosefasern sind die Drimaren-R-Farbstoffe eine wertvolle Ergänzung zum bestehenden Drimaren-Z-Sortiment, das für das Arbeiten mit alkalihaltigen Druckpasten und extrem langer Pastenbeständigkeit geschaffen worden ist. Die neuen Farbstoffe sollten deshalb immer dann eingesetzt werden, wenn hohe Fixier- und damit hohe Produktionsgeschwindigkeit wichtiger ist als lange Pastenbeständigkeit. Aufgrund der sehr raschen Reaktionsfähigkeit eignen sich die Drimaren-R-Farbstoffe für moderne Schnellfixiermethoden; es besteht somit die Möglichkeit, die Drucke nach verschiedenen, einfach durchführbaren Verfahren zu fixieren. Besonders Vorteile sind einmal, daß selbst in hellen Farbtönen kein Fixierverlust beim Überschreiten der empfohlenen Verweilzeiten im alkalischen Bereich eintritt, die niedrige Substantivität ein Anbluten des Weißfonds verhindert, und zum anderen, daß die sehr gute Löslichkeit der Farbstoffe das Drucken mit Emulsionsverdückungen gestattet.

Mit diesem neuen, äußerst interessanten Farbstoffsortiment ist eine Gamme von Reaktivfarbstoffen geschaffen worden, die sich in jedem modernen Betrieb nahtlos einfügen lassen und selbst höchsten Ansprüchen gerecht werden. Musterkarten 1513 [Färbung] und 1515 [Druck].

## Anwendung der Computer in der Chemie

Diesem heute hochaktuellen Thema war der wissenschaftliche Teil der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes vom 6. Februar 1971 in Lausanne gewidmet. Wir bringen nachfolgend die vier bei diesem Anlaß gehaltenen Vorträge (NICOUD, GÄUMANN, STAHL, REGENASS) sowie einen thematisch zugehörigen Aufsatz (FRAADE), dessen Inhalt bereits am 3. Juni 1970 vom Autor in Lausanne vorgetragen wurde.

### Organisation d'un ordinateur\*

Par J.-D. NICOUD\*\*

Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne

#### Summary

This article conveys some basic knowledges about small computers. It describes briefly how all information can be coded in binary, of what the central unit of a computer is made of, how a programme can be executed and what the various programming languages are.

#### 1. Introduction

L'ordinateurs s'est imposé pour le calcul scientifique et les tâches de gestions; il pénètre maintenant de plus en plus dans les laboratoires pour décharger les expérimentateurs de leur travail de routine et permettre de nouveaux types d'expériences.

Un très petit ordinateur (on parle du reste de mini-ordinateur) dont le prix est bien inférieur au prix de l'appareillage utilisé pour l'expérience elle-même, peut contrôler le déroulement de cette expérience, enregistrer les résultats principaux et effectuer au fur et à mesure tous les calculs nécessaires. Les appareils récents voient ainsi leurs possibilités et leur rentabilité multipliées.

L'utilisation judicieuse d'un mini-ordinateur nécessite naturellement quelques connaissances sur sa structure et sa programmation; cet article se propose de donner au lecteur une idée générale et lui faciliter l'approche de la documentation spécialisée.

#### 2. Formes de l'information

Toute expérience conduit à recueillir un certain nombre d'informations sur le phénomène étudié. Ces informations peuvent être classées selon deux groupes principaux:

Lorsque les grandeurs sont discrètes ou quantifiées, comme par exemple une somme d'argent, un numéro

atomique ou la présence ou non d'une réaction, un nombre leur correspond de façon naturelle et il s'agit d'une information *digitale*.

Au contraire, si les valeurs mesurées peuvent admettre des variations continues comme par exemple un volume de liquide, une tension électrique ou un signal sonore, on parle d'information *analogique*.

En choisissant une certaine unité et en procédant par approximation, on peut toujours faire correspondre à une grandeur analogique une grandeur digitale.

A ces deux formes de l'information correspondent deux types de calculatrices:

Les ordinateurs, ou calculatrices digitales, ne peuvent travailler que sur des nombres ou des informations codées. Les calculatrices analogiques au contraire traitent des signaux à variation continue.

Le champ d'application des calculatrices purement analogiques est restreint. La représentation digitale de l'information présente en effet des avantages importants: la précision n'est pas limitée, les résultats peuvent être imprimés directement et des calculs complexes peuvent être effectués sur les grandeurs mesurées. De plus, grâce aux circuits logiques électroniques, la rapidité de traitement de l'information est considérable.

Les circuits logiques imposent toutefois une contrainte absolue: toute information doit être représentée en *binnaire*, sous forme d'une suite de «0» et de «1», ces deux états correspondant pour chaque circuit élémentaire à deux niveaux de courant ou de tension bien distincts.

#### 3. Représentation des nombres

A chaque nombre réel on peut faire correspondre son équivalent dans le système de numération binaire. Le tableau I donne les équivalents des 20 premiers nombres entiers et quelques exemples. La traduction de décimal en binaire et de binaire en décimal peut être faite en appliquant quelques règles de calcul simples; en général,

\* Présenté à l'assemblée d'hiver de l'Association Suisse des Chimistes le 6 février 1971 à Lausanne.

\*\* Adresse: Chaire de Systèmes logiques de l'EPF-L, chemin de Bellerive 16, 1007 Lausanne.

Tableau I. Equivalence de quelques nombres dans les systèmes décimal, binaire, octal et décimal codé binaire (BCD)

| Décimal | Binaire | Octal | BCD            |
|---------|---------|-------|----------------|
| 0       | 0       | 0     | 0000           |
| 1       | 1       | 1     | 0001           |
| 2       | 10      | 2     | 0010           |
| 3       | 11      | 3     | 0011           |
| 4       | 100     | 4     | 0100           |
| 5       | 101     | 5     | 0101           |
| 6       | 110     | 6     | 0110           |
| 7       | 111     | 7     | 0111           |
| 8       | 1000    | 10    | 1000           |
| 9       | 1001    | 11    | 1001           |
| 10      | 1010    | 12    | 0001 0000      |
| 11      | 1011    | 13    | 0001 0001      |
| 12      | 1100    | 14    | 0001 0010      |
| 13      | 1101    | 15    | 0001 0011      |
| 14      | 1110    | 16    | 0001 0100      |
| 15      | 1111    | 17    | 0001 0101      |
| 16      | 10000   | 20    | 0001 0110      |
| 17      | 10001   | 21    | 0001 0111      |
| 18      | 10010   | 22    | 0001 1000      |
| 19      | 10011   | 23    | 0001 1001      |
| 20      | 10100   | 24    | 0010 0000      |
| 109     | 1101101 | 155   | 0001 0000 1001 |
| 4,5     | 100,1   | 4,4   | 0100,0101      |

cette conversion n'est pas un souci pour l'utilisateur; l'ordinateur lui-même s'en charge.

L'écriture des nombres binaires est rébarbative et des erreurs peuvent apparaître facilement si l'opérateur doit manipuler ces longues chaînes de «0» et de «1». Pour cette raison, on remplace généralement les nombres binaires par leurs équivalents dans le système octal de base 8. La règle de conversion est très simple: de part d'autre de la virgule, les groupes de trois bits (chiffres binaires) sont remplacés par les chiffres de 0 à 7 équivalents (tableau I).

C'est ainsi par exemple que les numéros d'ordre des instructions, comptées en binaire par la machine, sont imprimées en octal lors du «listing» du programme.

Un autre procédé est souvent utilisé pour coder en binaire les nombres décimaux. Il consiste à conserver la structure générale du nombre décimal (unités, dizaines, etc.) et à remplacer chaque chiffre par un groupe de 4 bits au moins.

Par exemple dans le code BCD (Binary Coded Decimal), chaque chiffre est remplacé par son équivalent binaire (tableau I). La traduction est plus facile qu'en binaire pur, mais la représentation en BCD n'est pas aussi «économique», car elle nécessite plus de bits pour représenter le même nombre. De plus, les opérations arithmétiques sont délicates à exécuter en BCD.

Ce code n'est donc généralement pas utilisé à l'intérieur même de l'ordinateur, lors de l'exécution des instructions. Par contre, la plupart des équipements périphériques (imprimante, volt-mètre digital, etc.) travaillent avec le code BCD ou un code similaire.

#### 4. Significations possibles d'un mot binaire

Un mot binaire peut représenter n'importe quelle information, pour autant qu'un code convenable ait été défini. Aux lettres et signes d'une machine à écrire correspondent divers codes normalisés à 5, 6, 7 ou 8 bits (tableau II). Un groupe de bits peut également être associé à un ensemble d'opérations fort complexe.

Par exemple, le même mot binaire de 12 bits 001101010011 (en octal 1523) peut représenter suivant les cas:

- un nombre écrit en binaire correspondant au nombre décimal 851,
- un nombre codé en BCD 0011 0101 0011 équivalent par conséquent au nombre décimal 353,
- le groupement des deux lettres MS dans le code ASCII du tableau II,
- dans un certain type d'ordinateur l'instruction «ajouter à l'accumulateur le nombre dont l'adresse se trouve dans la position mémoire d'adresse 523».

On voit donc que cette notion de codage de l'information est extrêmement importante pour bien comprendre le fonctionnement d'un ordinateur.

Tableau II. Code ASCII à 6 bits pour la représentation des lettres, des chiffres et des signes (extrait)

| Caractère | Binaire | Octal | Caractère | Binaire | Octal |
|-----------|---------|-------|-----------|---------|-------|
| A         | 000 001 | 01    | 0         | 110 000 | 60    |
| B         | 000 010 | 02    | 1         | 110 001 | 61    |
| C         | 000 011 | 03    | 2         | 110 010 | 62    |
| D         | 000 100 | 04    | 3         | 110 011 | 63    |
| E         | 000 101 | 05    | 4         | 110 100 | 64    |
| F         | 000 110 | 06    | 5         | 110 101 | 65    |
| G         | 000 111 | 07    | 6         | 110 110 | 66    |
| H         | 001 000 | 10    | 7         | 110 111 | 67    |
| I         | 001 001 | 11    | 8         | 111 000 | 70    |
| J         | 001 010 | 12    | 9         | 111 001 | 71    |
| K         | 001 011 | 13    |           |         |       |
| L         | 001 100 | 14    | Espace    | 100 000 | 40    |
| M         | 001 101 | 15    | !         | 100 001 | 41    |
| N         | 001 110 | 16    | "         | 100 010 | 42    |
|           | ...     |       |           |         |       |
| Z         | 011 010 | 32    | /         | 101 111 | 57    |

#### 5. Structure d'un ordinateur

Un ordinateur permet de manipuler des mots binaires d'une certaine longueur (12 bits ou 16 bits dans les mini-ordinateurs). Il peut effectuer des opérations très simples sur ces mots et en stocker un très grand nombre dans sa mémoire. La structure de l'unité centrale d'un petit ordinateur peut être décomposée en trois blocs principaux (figure 1).

La *mémoire principale* contient quelques milliers de mots. Ce n'est dans le fond rien d'autre qu'un ensemble de cases dans lesquelles on peut mettre et aller rechercher un mot. Chaque case porte un numéro d'ordre binaire

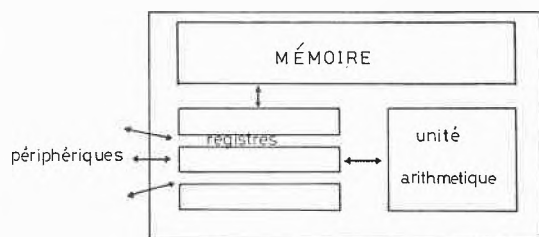


Fig. 1. Schéma-bloc de l'unité centrale d'un ordinateur

(ou octal) appelé *adresse* et les différents mots binaires stockés dans la mémoire peuvent être retrouvés grâce à leur adresse.

L'*unité arithmétique* permet d'effectuer quelques opérations simples sur des mots binaires: addition, soustraction, décalage du mot à droite ou à gauche, masquage de certains bits. Un décalage d'une position à gauche correspond à une multiplication par deux, à droite à une division par deux. Les opérations plus complexes sont remplacées par des suites d'opérations simples.

Les registres peuvent comme la mémoire contenir des mots binaires. On y place des mots «en transit» entre la mémoire, l'unité arithmétique et les périphériques ainsi que des mots «en observation» qui vont agir sur le comportement de la machine.

## 6. Principe de fonctionnement

Dans un ordinateur, toutes les informations nécessaires à la résolution d'un problème ou à l'accomplissement d'une tâche sont préalablement stockées dans la mémoire. Celle-ci contient alors deux types de mots: les *instructions* et les *données*.

Les instructions comportent deux parties; les trois ou quatre premiers bits correspondent au *code opératoire*, qui précise la nature de l'opération à effectuer, et les bits suivants représentent l'adresse d'une position de mémoire. Par exemple, dans un ordinateur utilisant des mots de 12 bits, l'instruction 001011011100 (en octal 1334) signifie «additionner» (sens des trois premiers bits) le nombre situé dans la position de mémoire 334 (adresse donnée par les neuf derniers bits).

Les données sont des nombres binaires, ou des textes codés (cf. § 4).

Les instructions sont groupées dans la mémoire dans l'ordre où elles doivent être effectuées et les données sont placées dans une autre zone de la mémoire.

Lorsque l'ordinateur reçoit l'impulsion «départ», il transfère l'instruction qui est dans la première position de mémoire dans l'un des registres de la machine, le *registre d'instruction*. Cette instruction indique à l'ordinateur ce qu'il doit faire (additionner, comparer, sauter une portion de programme, imprimer un résultat, etc.) et quelle donnée (représentée par l'adresse de la position de mémoire où il se trouve) doit intervenir.

L'instruction est exécutée en allant chercher dans la mémoire la donnée correspondante et en effectuant

l'opération indiquée. Le résultat est laissé dans un registre appelé *accumulateur*.

Une nouvelle instruction est alors recherchée dans la mémoire, dans la position qui suit celle de l'instruction qui vient d'être effectuée, et ainsi de suite.

Les deux phases «recherche de l'instruction suivante» et «exécution de cette instruction» se suivent jusqu'à la fin du programme, avec toutefois toutes les possibilités, grâce à certaines instructions spéciales, de rompre la séquence normale, de parcourir plusieurs fois la même suite d'instructions (sous-programme) ou de modifier par le programme lui-même l'effet d'une instruction.

## 7. Langages de programmation

Lors de l'exécution d'un programme, la mémoire ne peut pas contenir autre chose que les instructions binaires qui viennent d'être évoquées. Ce *langage machine* (tableau III) change pour chaque type d'ordinateur et est très malcommode à utiliser, car le programmeur doit savoir où se trouve exactement chacune des informations qu'il doit mettre en mémoire.

Tableau III. Exemples de rédaction d'un programme calculant un résultat égal à la différence de deux températures dans différents langages

|    |                                                                                                       |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a) | 001 011 011 100<br>010 000 110 010<br>001 001 010 000<br>100 111 101 010<br>Programme machine binaire |
| b) | 1334<br>2062<br>1120<br>4752<br>Programme machine octal                                               |
| c) | ADD TEMP 1<br>COMPL<br>ADD TEMP 2<br>STO RESULT<br>Programme en langage symbolique                    |
| d) | RESULT = - TEMP 1 + TEMP 2<br>Programme en langage évolué (FORTRAN)                                   |

Les *langages symboliques* ou langages d'assemblage évitent cet inconvénient en substituant aux numéros des positions de mémoire des noms, plus faciles à mémoriser pour le programmeur. Des abbréviations mnémotechniques remplacent également les codes opératoires binaires.

Ainsi, au lieu d'écrire 001011011100 (octal 1334) correspondant à l'instruction d'addition d'une certaine température dont la valeur a été placée dans la position de mémoire 334, le programmeur notera en langage symbolique ADD TEMP 1, ce qui est beaucoup plus proche de son mode de pensée.

Un programme spécial d'ordinateur, appelé *assembleur*, doit alors effectuer la traduction de l'instruction symbolique écrite par le programmeur en une instruction machine exécutable.

Pour faciliter encore plus la tâche du programmeur amené à résoudre toujours le même genre de problème, des *langages évolués* ont été définis. Ils sont indépendants de l'ordinateur utilisé et sont particulièrement bien adaptés à certaines tâches. Le *FORTRAN* simplifie considérablement l'écriture des expressions algébriques (tableau III), le *COBOL* est prévu pour les tâches de gestion, le *BASIC* pour le dialogue direct à partir d'un télétype.

Pour chaque langage, un programme de traduction adéquat appelé *compilateur* doit être livré avec l'ordinateur pour analyser les instructions évoluées et les convertir en des suites d'instructions machine. Ces programmes sont très complexes et dans les mini-ordinateurs, la petitesse de la mémoire limite leur utilisation.

L'ensemble des programmes de traduction, de contrôle et de résolution de problèmes courants forme ce que l'on appelle le «software» de la machine, par opposition au «hardware» qui représente la machine elle-même et ses périphériques. La qualité et la souplesse tant du software que du hardware participent à l'efficacité d'une installation.

## 8. Conclusion

Les ordinateurs sont formés de circuits électroniques simples, mais très nombreux. Le développement des circuits intégrés entraîne donc des diminutions importantes du prix et des dimensions des ordinateurs.

Mentionnons par exemple que l'on peut actuellement en une seule suite d'opérations photographiques et chimiques faire apparaître sur une pastille de silicium de quelques mm<sup>2</sup> un circuit comportant 10000 transistors et correspondant par exemple à toute l'unité arithmétique d'un ordinateur. Cette miniaturisation est de plus très favorable à une augmentation générale des performances. Les appareils périphériques tels que les lecteurs de bande, mémoires magnétiques à cassette, imprimantes, convertisseurs analogiques-numériques bénéficient également de cette évolution.

L'ordinateur est un outil puissant; il est heureux que les progrès de la technologie mettent cet outil à la disposition de chacun.

## Bibliographie

- B.S. WALKER, *Einführung in die Computer-Technik*, Safari-Verlag, Berlin 1969.  
 Burroughs Corporation, *Digital Computer Principles*, McGraw-Hill, New-York 1969.  
 M. PONTE et P. BRAILLARD, *L'informatique*, Collection Le Rayon de la Science, Seuil, Paris 1969.

# Probleme der Kopplung Maschine—Rechenautomat

Von TINO GÄUMANN

Physikalisch-Chemisches Institut der ETH-Lausanne

## Summary

The coupling of an instrument with a computer poses several problems that are discussed. Since different types of analog-digital converters can be used, their operation is described in detail. A general scheme of coupling different instruments to one computer is given.

## 1. Einleitung

Die Kopplung eines Rechenautomaten mit einer oder mehreren Apparaturen verlangt eine Verbindung zwischen drei Medien, die prinzipiell inkompatibel miteinander sind: Rechenmaschine, Apparatur und Mensch. Die Schwierigkeit ist, daß drei verschiedene Sprachen gesprochen werden: die Rechenmaschine digital, die Apparatur im allgemeinen analog, der Mensch je nach

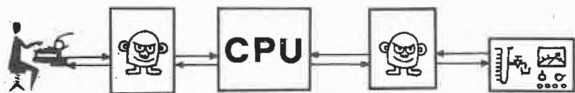


Abb. 1. Die Verbindung zwischen Rechenautomat (CPU) und Außenwelt geht über Dolmetscher (interfaces)

Schulbildung und Geburtsort. Es sind daher Dolmetscher notwendig (siehe Abb. 1), welche die Verbindung zwischen den einzelnen Teilen bewerkstelligen. Der englische Ausdruck hierfür lautet «interface». Diese Umsetzer stellen den Kontakt zwischen dem Automaten und der Umwelt her. Ihre Aufgaben sind die folgenden:

1. Zwei Sprachen sprechen.
2. So simultan wie möglich übersetzen.
3. So genau wie möglich übersetzen.

Ein Teil der Rechenmaschine übernimmt die Verbindung zwischen den Rechenregistern und den Umsetzern. Dieser Teil wird üblicherweise mit I/O (input-output) abgekürzt. Die verschiedenen Automaten unterscheiden sich zum Teil stark in der Organisation dieses Teils, vor allem in der Art und Weise, wie den verschiedenen Ein- und Ausgängen Prioritäten zugeordnet werden können und wie leicht sie eine Anpassung an verschiedene Umsetzer erlauben.

Ein großer Rechenautomat erlaubt im Prinzip den gleichzeitigen Anschluß einer größeren Zahl von Ap-

paraturen. Da aber seine Rechengeschwindigkeit nicht wesentlich verschieden von derjenigen eines Mini-computers ist, resultiert nur dann ein Vorteil, wenn sehr viele Daten in kurzer Zeit anfallen, die einem komplexen Rechenprozeß unterworfen werden oder die mit vielen andern gespeicherten Daten, z.B. Bibliotheksspektren, verglichen werden sollen. Die langen und in ihrer Übertragungsgeschwindigkeit begrenzten Zuleitungen ergeben häufig unüberwindliche Probleme. Deshalb geht man je länger je mehr dazu über, dem großen Rechenautomaten Minicomputer vorzuschalten. Diese übernehmen die erste Datenverarbeitung und die direkte Steuerung der Apparatur.

Ein Minicomputer wird nur mit wenigen Apparaturen gleichzeitig gekoppelt. Seine gedrängte Größe gestattet seine Aufstellung direkt neben der Apparatur. Die Programmier- und die Erdungsprobleme werden damit einfacher. Die damit verbundene Einsparung an Zeit, um das Ganze zum Funktionieren zu bringen, soll nicht unterschätzt werden und kann über 90% betragen. Die arithmetischen Operationen, die von einem Datenerfassungssystem verlangt werden, sind in den meisten Fällen sehr einfach; hingegen wird eine sofortige Resultatausgabe und bei der direkten Kopplung (on-line-Betrieb) eine sofortige Steuerung der Apparatur auf Grund der eingehenden Resultate verlangt.

Nur ein Kleincomputer kann diese Bedingungen erfüllen. Es soll aber nicht verschwiegen werden, daß die Inbetriebnahme einer solchen Anlage einige Erfahrung verlangt und daß generell die Aussagekraft eines Experimentes nicht größer wird, weil seine Daten durch einen Rechenautomaten ausgedruckt werden. Der Einsatz einer Rechenmaschine rechtfertigt sich in den folgenden Fällen:

1. Routinearbeiten, wie sie beispielsweise bei sich wiederholenden Analysen mit einem Gas-Chromatographen auftreten. Die Auswertung der Resultate nimmt weniger Zeit in Anspruch; gleichzeitig vergrößert sich aber die Gefahr, daß ein fehlerhaftes Funktionieren der Apparatur zu spät erkannt wird.
2. Große Mengen von Zahlen fallen stoßweise innerhalb kurzer Zeit an.
3. Eine Apparatur soll gesteuert werden. Hier ist nicht nur an das evidente Beispiel einer chemischen Prozeßsteuerung zu denken, sondern auch an die Steuerung analytischer Geräte. Die Resultate können so häufig verbessert werden.
4. Die gemessenen Zahlen werden weiterverarbeitet. Hier wäre z.B. die Erhöhung der Empfindlichkeit durch periodische Messung, wie sie beim «signal-averaging» angewandt wird, oder die Entwicklung der Fourier-Spektrographen zu nennen. Da die Erkenntnisse der Informationstheorie auch langsam in der Chemie Eingang finden, ist eine gesteigerte Verwendung von Minicomputern auch im Forschungslabor vorzusehen.
5. Zur Ausbildung des Chemikers.

## 2. Kopplung Mensch-Maschine

Da ein Rechenautomat nur «binär» versteht, ist ein Umsetzer (compiler) zwischen Mensch und Maschine notwendig. Das Problem, die verschiedenen Ein- und Ausgänge anzusteuern, verbietet im allgemeinen die Verwendung von Programmiersprachen von hohem Niveau wie Fortran, Algol usw. Die Sprache der Wahl ist in den meisten Fällen das sogenannte «Assembler». Diese Sprache ist etwas von Fabrikat zu Fabrikat der Maschinen verschieden, da die Anzahl der Befehle, die zur Verfügung stehen, etwa im Verhältnis von 1:2 variieren kann. Neben der Organisation des I/O-Teils kommt diesem Befehlsvorrat wohl die größte Bedeutung bei der Wahl einer Maschine zu. Da vor allem den Ungeübten die Programmierung einer Verbindung Maschine-Apparatur, insbesondere für den Fall einer Steuerung, sehr viel Zeit verlangt, ist in jedem Fall genau zu überlegen, ob sich eine solche Kopplung rentiert, vor allem, da die Qualität der Resultate nicht in allen Fällen verbessert wird.

## 3. Kopplung Rechenautomat-Apparatur

Das Prinzipschema dieser Kopplung ist in Abb. 2 zusammengestellt. Die Apparatur mißt eine Größe, z.B. einen Druck. Diese stellt für den Automaten das Eingangssignal dar. Es ist ein Analogsignal, d.h. es ändert sich mehr oder weniger stetig als Funktion der Zeit. In einem ersten Umsetzer (transducer) wird es in ein elektrisches Signal umgewandelt. Dieser Umsetzer ist in allen Apparaturen vorhanden, die gestatten, ein Voltmeter oder einen elektrischen Schreiber anzuschließen. Wie jeder Umsetzer kann auch dieser das Signal nur verschlechtern.

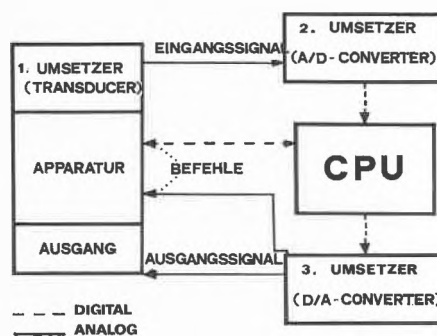


Abb. 2. Vereinfachtes Blockschema der Kopplung Apparatur-Rechenautomat (CPU)

Als Beispiel sei der Elektrometervverstärker eines Flammenionisationsdetektors in einem Gas-Chromatographen erwähnt. Der Detektor besitzt inhärent einen dynamischen Bereich von besser als  $1:10^5$  (100 db), d.h. Signale, die sich um den Faktor von 1 zu 100 000 unterscheiden, werden linear wiedergegeben. Da üblicherweise ein Potentiometerschreiber mit einem dynamischen Bereich von 1:200 (30 db) zur Signalaufzeichnung an den Gas-Chromatographen angeschlossen wird, sind nur in seltenen Fällen Verstärker eingebaut, die den großen dynamischen Bereich verarbeiten können. Übersteigt ein Signal den



Meßbereich, so wird dieser «von Hand» umgeschaltet. Diese Umschaltung läßt sich auch vom Rechenautomaten steuern, ist aber nicht notwendig, wenn der Verstärker den gleichen dynamischen Bereich wie der Detektor besitzt.

Dieser erste Umsetzer ist fast immer in der Apparatur vorhanden und liefert ein analoges Ausgangssignal. Da der Rechenautomat nur digitale Signale verarbeiten kann, muß das Signal in einem zweiten Umsetzer (analog-digital converter, Abkürzung A/D) «quantisiert» werden. Die kontinuierliche analoge Spannung wird dabei in ein diskontinuierliches digitales Signal umgewandelt. Diese Umwandlung modifiziert das Eingangssignal sehr erheblich, und eine Kenntnis dieses Umwandlungsprozesses ist wesentlich. Deswegen wird ihm das 4. Kapitel dieser Arbeit gewidmet.

Es gibt Detektoren, die bereits digitale Signale abgeben, z. B. der Elektronenvervielfacher eines Massenspektrometers, der die eintreffenden Ionen als digitale Impulse weitergibt. Aus historischen Gründen wird im ersten Umsetzer dieses Signal in eine analoge Spannung integriert und muß nachher in einem zweiten Umsetzer wieder digitalisiert werden, obschon die Impulsfolgerate die direkte digitale Übertragung gestatten würde. Der Grund liegt darin, daß normalerweise in der Massenspektroskopie das Signal auf einen schnellen Schreiber gegeben wird und damit auf einen teuren schnellen Zähler verzichtet werden kann.

Der Rechenautomat kann direkte Befehle in digitaler Form empfangen oder ausgeben, beispielsweise einen Impuls, der den Beginn oder das Ende einer Messung anzeigt. Für Steuerungszwecke wird von der Apparatur in vielen Fällen ein analoges (proportionales) Signal verlangt. Das binäre Signal des Automaten wird deshalb in einem dritten Umsetzer (digital-analog converter, Abkürzung D/A) in eine analoge Spannung umgesetzt. Dasselbe ist der Fall, wenn das Ausgangssignal auf dem Schreiber der Apparatur wiedergegeben werden soll. Da die Schreiber relativ langsam sind, über einen geringen dynamischen Bereich verfügen und meistens einfach elektrisch isolierbar sind, bereitet dieser Teil der Kopplung in Apparatur-Maschine in den wenigsten Fällen elektrische oder Programmierschwierigkeiten. Sehr häufig wird man auf die analoge Darstellung verzichten und das Resultat über einen Drucker (z. B. eine Schreibmaschine, Teletype) digital ausgeben. Dabei gehen oft Details der Kurvenform verloren, die für den Praktiker von Nutzen sein können. Schnelle Linien- und Punktdrucker sind für die Anwendung mit Mini-computern meist außerhalb des tolerierten Budgetbereichs, so daß das Ausdrucken der Resultate oft mehr Zeit in Anspruch nimmt als ihre Messung und Verarbeitung. Die Aufnahme eines Spektrums benötigt meist nur einige Sekunden (für optische Spektren muß hierfür ein Fourier-Spektrograph wegen seines Multiplexvorteils eingesetzt werden), seine Ausgabe ein Mehrfaches davon. Dies ist nicht unbedingt ein Nachteil, wenn die Spektren nicht in zu rascher Folge anfallen und die Kapazität der Rechenmaschine nicht zu klein ist. Sonst wird mit Vorteil ein Magnetspeicher (englisch: disk) eingesetzt.

#### 4. Analog-Digital-Umsetzer

Diese Umsetzer lassen sich vereinfachend in drei Gruppen einteilen:

1. Methode der sukzessiven Approximation.
2. Umwandlung der Spannung in eine proportionale Zeit.
3. Umwandlung der Spannung in eine proportionale Frequenz.

Für alle drei Gruppen existieren eine Reihe von Abarten und Verfeinerungen, die jedoch das prinzipielle Verhalten nicht verändern. Ein Umsetzer ist im wesentlichen durch seine Auflösung und seine Geschwindigkeit charakterisiert. Die Auflösung wird definiert durch die Anzahl der bits. Besitzt der Umsetzer einen dynamischen Bereich von 11 bit, so ist seine maximale Auflösung  $1:2^{10} = 1:1024$ , da ein bit für das Vorzeichen verwendet wird. Ist das maximale Signal 1 Volt, so wird das Signal in Einheiten von 1 mV aufgelöst. Jedes zusätzliche bit vergrößert die Auflösung (und den Preis) um einen Faktor 2. Die Geschwindigkeit wird in Hz, d. h. der maximal möglichen Anzahl Messungen pro Sekunde, angegeben. Die Regel ist, daß eine größere Anzahl von bits mit einer Verringerung der Meßgeschwindigkeit erkauft wird.

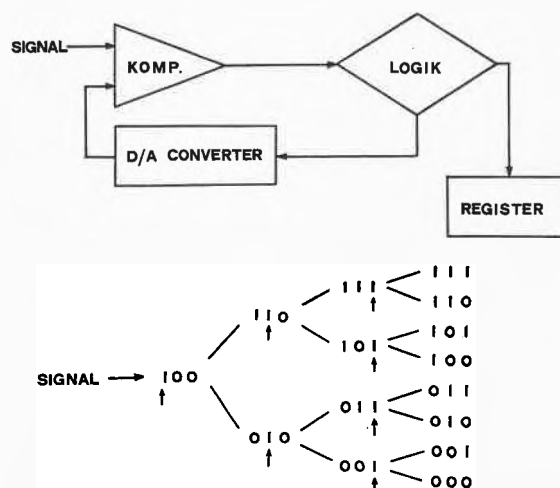


Abb. 3. Analog-Digital-Umsetzer auf der Basis der sukzessiven Approximation

In Abb. 3 ist die Methode der sukzessiven Approximation dargestellt. Als Beispiel diene ein Umsetzer für positive Signale mit einer Auflösung von 3 bit. Er besteht aus einer logischen Schaltung (Logik), welche die Konversion steuert, einem Digital-Analog-Umsetzer, einem Komparator, welcher das Eingangssignal mit dem Ausgang des D/A-Umsetzers vergleicht, und einem Register, welches das Resultat der Umwandlung temporär speichert. Die maximale Spannung, welche der Umsetzer verarbeitet, betrage 8 V. Seine Auflösung ist demzufolge 1 V. Der Umsetzprozeß ist der folgende: In einem ersten Schritt wird zu Beginn der Messung das Signal



während einer kurzen Periode (aperture time) integriert und gespeichert (sample-and-hold amplifier).

Diese Integrationszeit, die zumeist ein Bruchteil einer Mikrosekunde beträgt, darf nicht verwechselt werden mit der reziproken Meßfrequenz, welche die Zeit darstellt, die für den Umsetzprozeß notwendig ist. Sie betrage beispielsweise 1 Millisekunde, d.h. daß alle Millisekunden das Signal für den Bruchteil einer Mikrosekunde integriert wird. Für über 999‰ der Zeit hat das Signal keinen Einfluß auf die Konversion. Wenn es sich während dieser Zeit ändert, wird dies vom Umsetzer auch nicht bemerkt! In einem zweiten Schritt gibt die Logik dem D/A-Converter den Befehl, das Signal 4 V auszugeben. Der Komparator (Komp.) vergleicht diese 4 V mit dem im ersten Schritt integrierten Signal. Ist es gleich groß oder größer, gibt er an die Logik den Befehl, im Register eine Eins an die erste Stelle zu setzen. Die Logik verlangt in einem weiteren Schritt vom D/A-Converter die Ausgangsspannung 6 V. Diese wird vom Komparator wiederum verglichen. Je nach Fall wird eine Eins oder eine Null in die zweite Stelle des Registers gesetzt und der Prozeß mit 7 V bzw. 5 V wiederholt. Ergab der erste Vergleich im zweiten Schritt eine Spannung kleiner als 4 V, so sind die Spannungen für die folgenden Schritte zuerst 2 V, hierauf 3 V bzw. 1 V. Dieser Prozeß kann im Prinzip auf beliebige Anzahl bits ausgedehnt werden, oberhalb 12 bit werden jedoch die Anforderungen an die Elektronik sehr hoch. Diese Art Umsetzer ist sehr schnell (etwa 100  $\mu$ s für 10 bit) und relativ billig. Er erfreut sich demzufolge großer Beliebtheit.

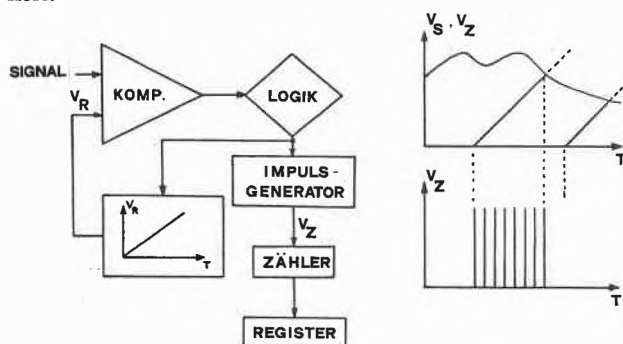


Abb. 4. Analog-Digital-Umsetzer, der eine Spannung in ein zeitproportionales Signal umsetzt

Die Umwandlung der Spannung in eine Zeit ist in Abb. 4 dargestellt. In einem ersten Schritt startet ein Generator, der hier den D/A-Converter der Abb. 3 ersetzt, einen linearen Sägezahn. Gleichzeitig geht ein Befehl an einen Impulsgenerator, Impulse konstanter Frequenz zu erzeugen, die in einem Zähler gezählt werden. Der Komparator vergleicht die zeitlineare Spannung des Sägezahns mit dem Signal. Im Moment, wo beide übereinstimmen, geht ein Signal an die Logik, die den gesamten Prozeß stoppt.

Im Zähler ist die Anzahl der Pulse und somit die Zeit, die seit Beginn des Sägezahns verlaufen ist, aufgezeich-

net. Da die Sägezahnspannung linear der Zeit ist, ist somit die Zahl im Zähler proportional der Spannung des Signals. In einem letzten Schritt wird die Zahl des Zählers in das Register gegeben, der Zähler auf Null gestellt und allenfalls der Prozeß neu begonnen. Dieser Umsetzprozeß, der in zahlreichen Variationen existiert, ist in einem gewissen Sinne das analoge Gegenstück zum digitalen Umsetzer der Abb. 3. Beiden ist gemeinsam, daß sie während eines sehr kurzen Bruchteils der Zeit das Signal effektiv messen. Ihre Genauigkeit ist begrenzt, ihre Meßgeschwindigkeit hoch.

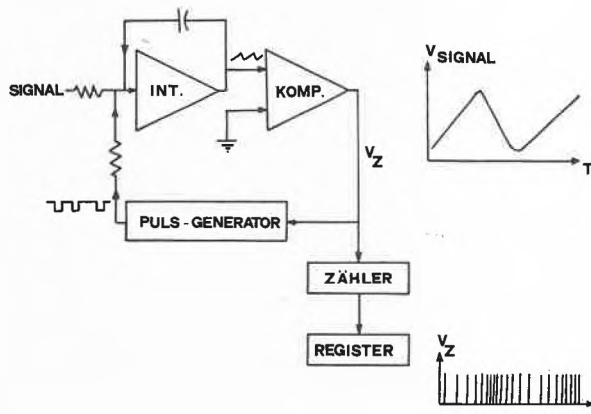


Abb. 5. Analog-Digital-Umsetzer, der eine Spannung in eine proportionale Frequenz verwandelt

Der Spannungsfrequenzwandler der Abb. 5 arbeitet grundsätzlich anders, indem er kontinuierlich mißt. Das positive Signal und ein Impulsgenerator, der negative Impulse konstanter Amplitude und Länge abgibt, werden in einem Integrator (Int.) zusammengezählt und integriert. Dieses Verfahren mißt die elektrische Ladung des Signals in kleinen konstanten Einheiten und kann, wie die Schaltung der Abb. 4, ohne weitere Komplikationen nur Signale einerlei Polarität messen. Das Signal wird im Integrator integriert, bis sein Ausgang die Ansprechschwelle des Komparators erreicht. In diesem Moment gibt dieser einen Impuls an den Pulsgenerator. Dieser schickt eine negative Ladungsmenge in den Integrator, die genügt, um den Ausgang wieder auf Null zu stellen. Der Integrationsprozeß beginnt von neuem. Die Pulse bilden eine Impulsfolge, deren Frequenz mit der Größe des Eingangssignals variiert. Große Signale ergeben hohe Frequenzen, kein Signal ergibt die Frequenz Null. Die Frequenz wird während einer bestimmten Zeit gemessen und das Resultat in das Register transferiert. Dieser Umsetzer verwendet im Gegensatz zu den andern Typen das ganze Signal für die Messung. Der Unterschied ist in Abb. 6 dargestellt. Für ein breites Signal werden beide Arten von Umsetzern ähnliche Signale ergeben. Signale, deren Dauer kürzer ist als die Meßzeit, gehen in den ersten beiden Umsetzern verloren. Die Spannungsfrequenzumwandlung ist neben der Potentiometrie die genaueste Meßmethode für die Spannungsmessung und erreicht eine Genauigkeit von einigen ppm.

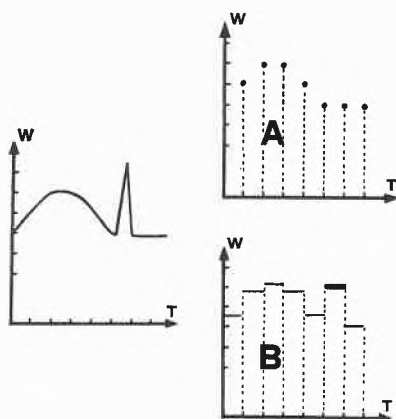


Abb. 6. Vergleich zwischen den Methoden der sukzessiven Approximation und der zeitproportionalen Umsetzung einerseits (A) und der Spannungsfrequenzumwandlung andererseits (B)

Die Auflösung kann im Prinzip beliebig weit getrieben werden, da aber die höchsten Frequenzen etwa 100 kHz bis 1 MHz betragen, ist die Meßdauer entsprechend lang. Dieser Konverter ist ideal geeignet für langsame Vorgänge, die einen großen dynamischen Bereich erfordern. Er ist sehr unempfindlich gegen Störspannungen (Netzfrequenz!), er ist leider auch die teuerste Version der drei Umsetzerarten.

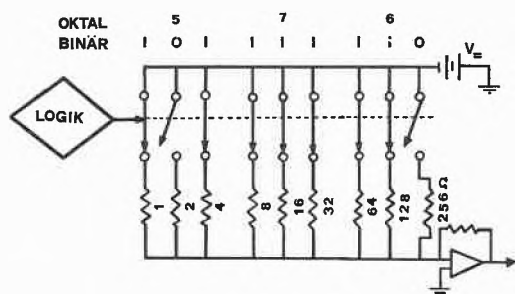


Abb. 7. Prinzip des Digital-Analog-Umsetzers

## 5. Digital-Analog-Umsetzer

Im Gegensatz zum A/D-Converter ist die Rückübersetzung eines digitalen in ein analoges Signal im Prinzip relativ einfach. Sie ist in Abb. 7 dargestellt. Sie benützt die Tatsache, daß die Verstärkung eines rückgekoppelten Operationsverstärkers in erster Näherung durch das Verhältnis Rückkopplungswiderstand : Eingangswiderstand bestimmt ist. Eine logische Schaltung betätigt elektronische Schalter gemäß dem Binärwort, das umgesetzt werden soll. Die einzuschaltenden Widerstände besitzen Werte, die umgekehrt proportional zu ihrem binären Gewicht sind. Die Ausgangsspannung des Verstärkers ist somit proportional der (konstanten) Eingangsspannung und dem Leitwert der eingeschalteten Widerstände.

## 6. Anschluß mehrerer Apparaturen

Der Fall, daß mehrere Apparaturen an den gleichen Rechenautomaten angeschlossen sind, ist in Form einer

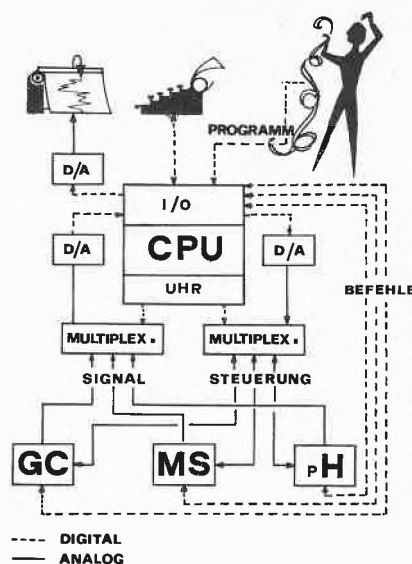


Abb. 8. Anschluß mehrerer Apparaturen an einen Rechenautomaten (CPU)

Zusammenfassung des bisher Gesagten in Abb. 8 dargestellt. Ein erstes, sehr wichtiges Problem ist die Priorität. Es ist nicht zu verhindern, daß mehrere der angeschlossenen Apparaturen zur gleichen Zeit die Rechenmaschine beanspruchen wollen. Ein Teil der Maschine hat daher die Aufgabe, zu entscheiden, wem die höchste Priorität zukommt. Die andern Kunden kommen auf die Warteliste. Diese Programmierung scheint im Prinzip einfach, ist aber häufig sehr schwierig durchzuführen. Es ist daher meist einfacher, den umgekehrten Weg zu beschreiten: Die Maschine entscheidet von sich aus, welche Apparatur abgefragt werden soll. Der Unterschied scheint minim zu sein, bedeutet aber in den meisten Fällen eine sehr große Vereinfachung der Programmierung. Da die Rechenmaschine nur ein Resultat auf einmal verarbeiten kann, ist nicht für jede Apparatur ein separater A/D-Converter notwendig. Ein Umschalter schaltet auf Befehl des Automaten die Meßstellen selbständig um. Der englische Fachausdruck hierfür lautet «multiplexer». Es kann nicht genug empfohlen werden, dreipolige Eingänge (positive und negative Seite des Signals und Erde) zu benützen, da andernfalls die Erdprobleme oft fast unüberwindlich sind. Der Rechenautomat muß im Fall eines Umschalters eine Uhr beinhalten, welche die Steuerung der regelmäßigen Abfrage übernimmt. Mit einem zweiten Umschalter wird der Ausgang für die proportionalen Steuersignale umgeschaltet. Für Zustandsmeldungen (Beginn und Ende der Messung usw.) sind separate Direkteingänge vorgesehen. Ausgänge für die Resultatausgabe, z. B. Schreiber für analoge Darstellungen und Drucker (Teletype) für digitale Signale, vervollständigen die Anlage. Letzterer wird in den meisten Fällen noch für die Konversation zwischen Operateur und Maschine verwendet (Art der Programme, eventuell Eichfaktoren). Es wird kaum möglich sein, mehr als drei verschiedene Appa-

turen miteinander zu betreiben, vornehmlich, wenn die eine derselben (Massenspektrograph) sehr viele Resultate pro Zeiteinheit liefert. Zusammenfassend seien die folgenden wesentlichen Punkte festgehalten, die uns für die Kopplung Apparatur-Rechenmaschine für letztere wesentlich scheinen:

1. Organisation des Eingang-Ausgang-Teils (I/O) und der Prioritäten.
2. Anzahl der Befehle.
3. Kapazität des Speichers (im wesentlichen eine finanzielle Frage).
4. Common-mode-ratio der A/D-Converter, d.h. die Toleranzgrenze gegenüber Störsignalen (Erdungsprobleme).
5. Falls schnelle Messungen oder ein Magnetspeicher vorgesehen sind, Möglichkeit des Direktzugangs zum Speicher (memory).
6. Falls kompliziertere mathematische Operationen auszuführen sind (z. B. Polynome höheren Grades), festprogrammierte Operationen (in hardware) für zweifache Wortlänge oder gleitendes Komma. Der Zeitgewinn kann hierbei zwischen einem Faktor 10 bis 100 ausmachen.

## Couplage ordinateur – Spectromètre de masse

Par DANIEL STAHL

Institut de Chimie-Physique, EPF-Lausanne, avenue des Bains 31, Lausanne

### Summary

The problems encountered with the on-line coupling of a small computer with analytical instruments, especially mass-spectrometers, are reviewed. Some particular problems are evaluated.

### 1 Introduction

Nous nous proposons d'évoquer ici les problèmes qui se posent lors du couplage d'un ordinateur avec un système de mesure que l'on rencontre en chimie, plus particulièrement avec un spectromètre de masse. Il faut cependant signaler que ces problèmes ne sont pas spécifiques à la spectrométrie de masse, mais sont communs à tout couplage d'un ordinateur avec un appareillage quelconque (GC, NMR, IR..., etc.). Les seules différences notables résident dans la vitesse des phénomènes à contrôler et dans le mode de traitement final des données. Par ordinateur nous entendons ce que l'on désigne sous le nom de mini-computer, dont nous définirons plus loin les caractéristiques nécessaires à un tel usage.

L'idée de vouloir intégrer un computer dans une chaîne expérimentale est assez récente. Jusqu'en 1963 elle n'était que très peu envisagée. A cela deux raisons:

- la dimension et le prix d'une telle installation ne permettaient pas à un chercheur ou à un groupe de chercheurs de trouver des arguments suffisants pour justifier une dépense de quelques centaines de milliers de dollars.
- il n'existait alors que très peu, sinon point, d'ordinateur possédant les qualités requises pour l'usage en laboratoire.

Donc jusqu'à cette époque, les données des expériences étaient acquises «off-line», c'est-à-dire de façon complètement indépendante de l'unité de calcul, et mises en format pour entrées classiques sur l'ordinateur d'un

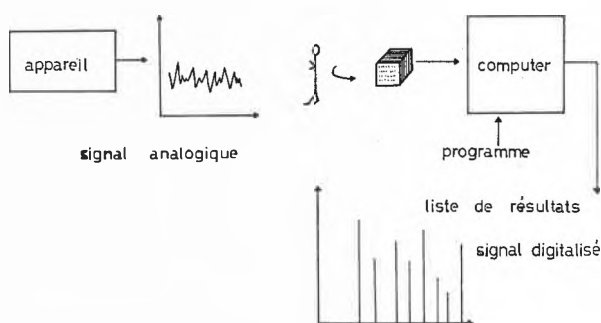


Figure 1. Utilisation «off-line»

centre de calcul (cartes ou rubans perforés, bandes magnétiques digitales, fig. 1). Le programme de traitement de ces données prenait place dans la file d'attente du centre de calcul, et finalement l'expérimentateur recevait les résultats au mieux au bout de quelques heures, parfois même au bout de quelques jours. La simplification du travail lors de l'analyse et de la réduction des données n'était cependant pas suffisante pour justifier un délai aussi long dans le retour des informations. Il s'est alors révélé que la solution idéale serait la suivante: le computer doit être intégré dans la chaîne de mesure et permettre ainsi l'acquisition et le traitement des données «on-line» (c'est-à-dire directement au moment où elles apparaissent dans le système) et doit, de plus, pouvoir fournir un moyen d'action directe sur l'appareillage. Cette réalisation est aujourd'hui possible grâce au développement incessant des mini-computers orientés vers les applications scientifiques, le prix de ces ordinateurs étant maintenant de quelques 20000 \$. Dans ce cas il est nécessaire de relier l'ordinateur au système à l'aide d'un interface permettant l'échange des informations entre les deux appareils (fig. 2). Nous traiterons donc des problèmes survenant lors de la réalisation d'une telle configuration qui, dans notre cas est appliquée à un

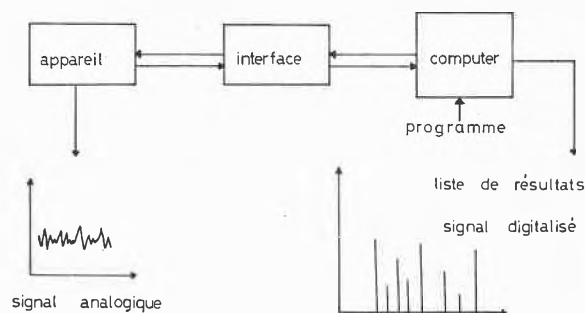


Figure 2. Utilisation «on-line»

spectromètre de masse. Certes, cette méthode n'est pas toujours adéquate; cela dépend du genre d'information dont on dispose et du traitement qu'on veut lui faire subir. C'est pourquoi l'exploitation «off-line» des données conserve quand même un intérêt <sup>1-6</sup>.

## 2 Intégration d'un ordinateur dans une chaîne expérimentale

1) But. Nous avons défini le but d'une telle réalisation dans l'introduction. On peut ajouter à cela que l'on tentera d'obtenir, dans la majorité des cas, le maximum d'information dans le minimum de temps. 2) Représentation schématique d'un appareil. On peut représenter de façon schématique la plupart des appareils rencontrés en chimie selon la figure 3:

- une source,
- un monochromateur ou analyseur,
- un détecteur.



Figure 3. Schéma d'un appareil

### 2.1 Différents modes de couplage

On peut distinguer deux types de couplage entre un ordinateur et un appareillage.

- <sup>1</sup> R.A. HITES et K. BIEMANN, *Anal. Chem.* 39 (1967) 965.
- <sup>2</sup> D.D. TUNNICLIFF et P.A. WADSWORTH, *Anal. Chem.* 40 (1968) 1827.
- <sup>3</sup> R. MASSOT et J. ULRICH, *Méthodes physiques d'analyses (GAMS)* 4 (1968) 359.
- <sup>4</sup> P.C. JURS, B.R. KOWALSKI et T.L. ISENHOUR, *Anal. Chem.* 41 (1969) 21.
- <sup>5</sup> S. FACCHETTI et A. COPET, *Méthodes physiques d'analyses (GAMS)* 5 (1969) 105.
- <sup>6</sup> A. BUCHS, A.B. DELFINO, A.M. DUFFIELD, C. DJERASSI, B.G. BUCHANAN, E.A. FEIGENBAUM et J. LEDERBERG, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1394.

#### 2.1.1 Couplage «passif»

Dans ce cas, l'interface est conçu de façon à permettre à l'ordinateur d'acquérir directement les informations fournies par le système au niveau du détecteur, acquisition faite soit en fonction de l'état du monochromateur ou de l'analyseur, soit en fonction du temps. Dans pratiquement tous les cas les informations fournies par les instruments sont analogiques. Il faut donc les convertir sous forme digitale, seule forme acceptée par l'ordinateur. Dans ce but, on utilise des convertisseurs analogique-digital, que l'on peut considérer actuellement comme faisant partie intégrante de tout computer conçu pour l'acquisition et le traitement en temps réel des données (cf. GÄUMANN). Ce type de couplage peut être représenté schématiquement selon la figure 4:

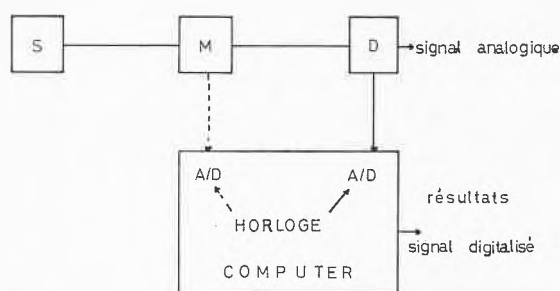


Figure 4. Couplage «passif»

#### 2.1.2 Couplage «actif»

L'interface, en plus des propriétés décrites pour le couplage «passif», permet une action directe sur l'appareillage grâce à l'ordinateur, le plus souvent au niveau du monochromateur. Cette opération nécessite la transformation des informations digitales du computer en signaux analogiques acceptés par les instruments. Cette méthode, la plus séduisante, est assez difficile à réaliser car les appareils n'ont pas été conçus pour de telles interventions et l'accès ainsi que l'asservissement des organes de réglage sont assez compliqués. La figure 5 symbolise ce type de couplage:

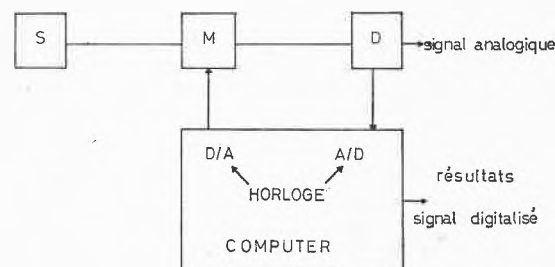


Figure 5. Couplage «actif»

### 2.2 Caractéristiques des computers permettant le couplage

A partir des considérations sur les modes de couplage on peut définir les caractéristiques que doivent posséder les computers pouvant s'intégrer dans une

chaîne expérimentale. Les termes utilisés ici sont définis dans les articles précédents (NICOU, GÄUMANN).

- Mémoire centrale: 4 K minimum avec possibilité d'extension à 32 K par module de 4 K.
- Longueur du mot machine: 12 ou 16 bits.
- Entrées analogiques: un ou plusieurs convertisseurs analogique-digital (A/D) ou un convertisseur A/D précédé d'un multiplexer. La gamme dynamique est fixée par le nombre de bits à disposition sur le convertisseur. En général le nombre de bits varie entre 10 et 14, signe compris, ce qui fournit une gamme allant de 512/1 à 8192/1. Le temps de conversion, qui donne une idée sur la vitesse maximum d'échantillonnage, se situe entre 10 et 30 microsecondes. Si l'on ne dispose que d'une mémoire réduite, ou si l'on désire traiter les données «on the fly», il est bon de rendre le convertisseur directement compatible avec la longueur du mot machine. En effet, si le nombre de bits du convertisseur est supérieur à celui du mot machine, il faut travailler en double précision, c'est-à-dire stocker chaque valeur sur deux mots-mémoire. De ce fait la place prise en mémoire par les informations est double de ce qu'elle serait dans le cas inverse (nombre de bits du convertisseur inférieur à celui du mot machine) et le temps de calcul est beaucoup plus grand car les opérations se font à l'aide de sous-programmes.
- Sortie analogique: convertisseur digital-analogique (D/A). Le nombre de bits fixe la précision du signal analogique disponible. Elle peut dans ce cas valoir au maximum celle obtenue par le nombre de bits du mot machine.
- Horloge en temps réel: il s'agit là d'un instrument qui permet la programmation d'une base de temps. On peut ainsi suivre les informations en fonction du temps, créer des interruptions du programme principal à des intervalles de temps fixes et initialiser ainsi les convertisseurs ou le multiplexer.
- Organes de communication homme-computer: un télétype est utilisé en général (vitesse de transmission de l'information 10 caractères/s) et en option un lecteur optique de bandes perforées (de 300 à 2000 caractères/s) et un perforateur de bandes à haute vitesse.
- Organes de visualisation: les appareils les plus couramment employés sont le plotter incrémental, ou le display cathodique.
- Unités de stockage: on peut utiliser soit des bandes magnétiques pour lesquelles le temps d'accès moyen de l'information est de plusieurs secondes, soit des disques dont le temps moyen d'accès est de quelques dizaines de millisecondes.

### 3 Application à la spectrométrie de masse

Il n'est nullement question de vouloir passer en revue les méthodes de couplage d'un computer avec les différents types de spectromètres. Nous nous bornerons à citer deux types de spectromètres se prêtant aux deux

modes de couplage précités: le premier pour l'exemple du couplage passif sera le spectromètre magnétique, l'autre pour le couplage actif, le spectromètre quadripolaire. Ces deux appareils diffèrent principalement par leur «monochromateur». On peut considérer que les sources et les détecteurs sont identiques, du moins dans leur principe de base. La source produit un faisceau d'ions provenant de la substance à étudier. Chaque type d'ions composant le faisceau est spécifique aux réactions de décomposition du produit étudié. Les ions sont caractérisés par leur masse et leur abondance à l'intérieur du faisceau. Il importe donc que le «monochromateur» et le détecteur permettent la détermination de ces grandeurs.

– Analyseurs (séparateurs de masse).

Le spectromètre de masse magnétique utilise comme analyseur un électro-aimant. En effet les champs magnétiques ont la propriété de dévier les particules chargées et de leur imprimer une trajectoire circulaire de rayon proportionnel à leur masse. Soulignons que dans le cas des spectromètres à double focalisation le séparateur de masse magnétique est précédé d'un monochromateur électrostatique d'énergie, voir figure 6.

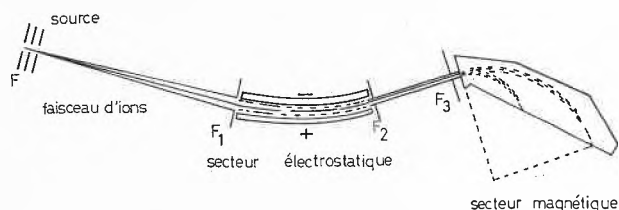


Figure 6. Spectromètre de masse à double focalisation

Dans le cas du spectromètre quadripolaire, l'analyseur est constitué par quatre barres parallèles auxquelles on applique une tension  $U = U_0 + U_1 \cos \omega t$ . Pour obtenir le balayage on fait varier  $U$  à l'aide d'une dent de scie<sup>7</sup>.

Le détecteur est en général un électromètre, ou un électromètre précédé d'un multiplicateur d'électrons secondaires.

Ces deux types d'appareils permettent, à partir d'une substance à étudier, d'obtenir ce que l'on appelle le spectre de masse (fig. 7), c'est-à-dire une représentation de l'abondance des ions en fonction de la grandeur caractéristique du monochromateur ou d'un paramètre qui lui est directement rattachable.

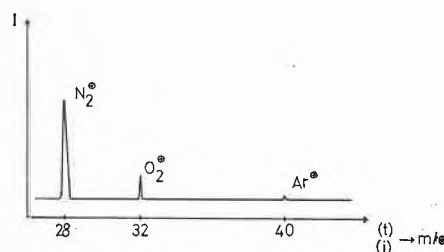


Figure 7. Spectre de masse de l'air

<sup>7</sup> R. MONTEIX, *Chim. Anal.* 51 (1969) 290.

Suivant l'appareil utilisé on peut obtenir soit des spectres à basse résolution, c'est-à-dire des spectres où il est seulement possible de distinguer des ions différant entre eux d'une unité de masse, soit des spectres à haute résolution qui permettent de distinguer des ions différant entre eux de quelques fractions de masse à l'intérieur d'une même masse entière (fig. 8).

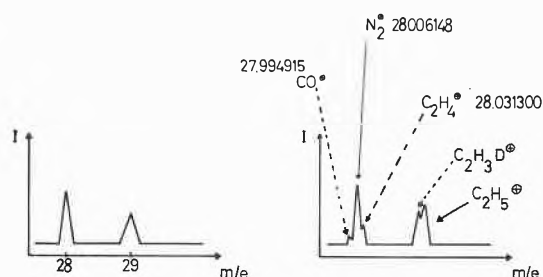


Figure 8. Basse et haute résolution

### 3.1 Forme du signal de sortie du spectromètre

Nous allons assimiler le signal de sortie du spectromètre à la combinaison d'un signal triangulaire et d'un signal aléatoire (bruit de fond). On peut le représenter selon la figure 9. Il importe à partir de ce signal, de repérer ce qui correspond à un pic donc à une catégorie d'ions de même espèce, d'en déterminer la position relative dans l'échelle des masses et d'en mesurer l'abondance à l'intérieur du faisceau.

### 3.2 Rythme des mesures et vitesse de balayage

Le signal de sortie du spectromètre est mesuré de façon discontinue à l'aide d'un convertisseur A/D. Le rythme des mesures à adopter est en relation avec la bande passante de l'amplificateur qui transmet ce signal. On doit choisir la fréquence  $\nu$  des conversions au maximum égale à la moitié de la fréquence limite  $\nu_2$  de la bande passante de l'amplificateur. Dans le cas du couplage actif, où le balayage de l'instrument est imposé par l'ordinateur, il faudra aussi tenir compte du temps de balayage  $t$  d'un pic. La limite supérieure de la bande passante de l'amplificateur devra être de  $10/t$  afin que l'on ait une bonne transmission de l'amplitude et de la forme du pic.

### 3.3 Détection des pics

Il faut déterminer un seuil par rapport à la ligne de base, seuil qui permet de décider s'il s'agit d'un pic ou non. Cela peut se faire de deux façons, l'une analogique, l'autre digitale (par software).

a) détection analogique: on peut fixer le seuil de façon analogique en connectant par exemple un signal le représentant sur l'entrée négative d'un amplificateur différentiel, alors que le signal de sortie du spectromètre est injecté sur l'entrée positive. Dès que le signal devient positif, cela correspond au début d'un pic et lorsqu'il redevient négatif à la fin du pic.

b) détection digitale: on rejette dans les valeurs du signal, mesuré à l'aide du convertisseur A/D, les valeurs inférieures à une grandeur déterminée à l'avance comme étant représentative du seuil\*. L'avantage de cette méthode est qu'il est simple de fixer des seuils différents pour la montée et la descente du pic ce qui peut éviter certaines perturbations.

Il faut cependant signaler que ces critères ne présentent pas une garantie absolue pour la détection des pics. En effet il peut arriver que des impulsions ou des signaux parasites passent à travers le système et soient assimilés à des pics. Pour minimiser cet effet on peut fixer une largeur minimale pour les pics, c'est-à-dire un nombre de mesures entre le seuil montant et descendant. Une détermination absolue de cette grandeur peut entraîner le rejet des pics de faible intensité où le nombre de mesures est nettement plus petit que celui des pics plus grands (voir fig. 9). On peut alors fixer une largeur relative, c'est-à-dire un rapport entre la hauteur du pic et sa largeur effective. Cela peut être intéressant d'ailleurs pour la détection des pics dus aux métastables, dont la largeur est toujours supérieure à celle des pics normaux, mais dont l'intensité est en général très faible.

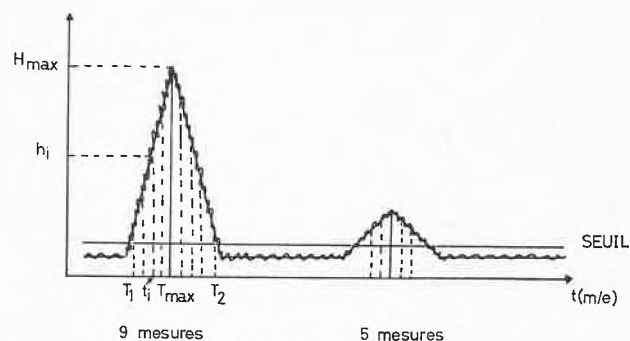


Figure 9. Forme du signal de sortie

### 3.4 Détermination de la position des pics

La position du pic permet la détermination de la masse des ions qui le composent. Il importe de relier la masse soit à la grandeur caractéristique du «monochromateur», soit à un paramètre de réglage de cette grandeur, ou alors plus simplement au temps, donc de déterminer la loi de balayage du spectromètre. Dans le cas du couplage «passif» avec un spectromètre magnétique nous retiendrons la seconde méthode, à savoir celle qui consiste à repérer les pics en fonction du temps. Il est en effet difficile par exemple de vouloir mesurer la valeur du champ magnétique avec une précision acceptable surtout dans le cas des spectres à haute résolution. D'autre part le paramètre de réglage de l'analyseur est ici le courant  $i$  de l'électro-aimant. Des phénomènes d'hystérésis, ainsi que la variation de la loi d'aimantation au voisinage de la saturation rendent pratiquement

\* Comme valeur du seuil on peut prendre le double de l'amplitude maximale du bruit de fond.

inutilisable un repérage des pics par une loi du type  $m/e = f(i)$ . Suivant le type de spectres (basse ou haute résolution) on peut prendre comme temps d'apparition d'un pic soit la moyenne des temps entre le franchissement du seuil à la montée et celui de la descente [ $t = (T_2 - T_1)/2$ ] car dans ce cas une précision de l'ordre du % suffit, soit le barycentre des temps  $t_b = \sum h_i \cdot t_i / \sum h_i$  pour la haute résolution où la précision doit être de l'ordre du p.p.m. (cf. fig. 9).

Par contre dans le cas du couplage actif avec un spectromètre quadripolaire, la loi de balayage en fonction de la grandeur caractéristique du monochromateur est simple à déterminer. Il existe une relation théoriquement linéaire entre les masses et la valeur de la dent de scie qui module la tension appliquée sur les barres du quadropole. En fait dans la pratique on obtient une meilleure représentation de la loi de balayage en prenant une fonction quadratique. La valeur de la dent de scie permettant le balayage sera ainsi donnée par une relation du type

$$V = a_0 + a_1 (m/e) + a_2 (m/e)^2.$$

En substituant à la dent de scie du spectromètre une série de valeurs discrètes calculées par la formule précédente, il est simple de commander l'appareil à l'aide d'un convertisseur D/A. Dans les deux exemples précédents, la loi de balayage est fixée au début des expériences pour toute la gamme des masses. Une méthode plus élégante consiste à laisser à l'ordinateur le soin de calculer lui-même la loi de balayage par interpolations successives<sup>3, 8, 9</sup>. Cette méthode nécessite l'introduction simultanée d'un échantillon de référence dans le spectromètre en même temps que le produit à étudier. On prend en général comme substance standard le perfluorokérosène qui présente l'avantage de donner dans un très vaste domaine de masse des pics décalés de quelques fractions d'unité de masse par rapport aux pics des composés organiques de même masse entière.

### 3.5 Détermination de l'intensité des pics

Nous avons assimilé les pics à des triangles (cf. fig. 9). On peut alors prendre, pour un balayage donnant des pics de largeur fixe, soit la hauteur du signal, soit la surface du pic comme mesure de l'intensité. Dans tous les cas la surface est la plus simple à déterminer : l'addition des mesures successives, faites sur un pic à l'aide du convertisseur A/D, revient à faire une intégration par la méthode des rectangles, l'un des côtés, représentant le temps entre deux mesures, étant pris comme unité. On peut noter que cette intégration peut aussi se faire de façon analogique à l'aide d'un voltmètre intégrateur.

Si l'on veut prendre la hauteur, différentes solutions sont possibles. La méthode la plus simple consiste à

retenir comme hauteur du pic la mesure qui est encadrée par deux autres inférieures. Cependant elle n'est pas recommandable car cette situation peut se reproduire plusieurs fois à l'intérieur d'un même pic à cause du signal aléatoire qui est surimposé au pic. Si  $n$  représente le nombre de mesures par pic, on peut calculer la hauteur par la formule  $H = 2 \cdot \sum h_i / n$ . La forme triangulaire n'est pas la seule représentative de la forme des pics. On peut, suivant les cas, les représenter par une courbe de GAUSS ou de LORENZ. Il faut alors faire une régression appropriée et l'on peut déterminer à la fois la hauteur théorique du pic et la position théorique de son maximum.

Cependant ces calculs sont beaucoup plus compliqués et ne peuvent pas être faits en temps réel. Il est nécessaire d'accumuler toutes les valeurs mesurées sur tout le spectre avant d'entreprendre leur traitement.

### 3.6 Problème du bruit

On peut réunir sous le terme général de bruit les erreurs aléatoires résultant du bruit blanc et des perturbations créées par l'environnement du système (réseau, moteurs, relais, etc....). Il importe de réduire au maximum ce phénomène. Le plus grand soin devra être apporté dans le choix des instruments ainsi que dans la réalisation des connexions dont est composé l'interface. On peut alors appliquer ensuite une technique de calcul – *smoothing*<sup>10, 1</sup> – permettant de minimiser l'effet du bruit sans dégrader l'information. Ce calcul simple peut d'ailleurs être fait en temps réel. Il revient à remplacer chaque mesure par une moyenne pondérée d'un nombre choisi de mesures consécutives qui l'encadrent.

### 4 Conclusion

Les techniques d'acquisition et de traitement «on-line» des informations permettent d'augmenter le rendement de toute chaîne de mesure. Elles se révèlent particulièrement avantageuses pour les analyses de routine (par exemple dans le cas où l'on fait des spectres de masse de produits séparés par chromatographie gazeuse<sup>11</sup>), où la quantité d'informations à traiter et à stocker devient rapidement considérable.

L'emploi de l'ordinateur «on-line» peut aussi apporter beaucoup au laboratoire de recherche : par exemple on peut, grâce à la technique du «signal-average», augmenter dans des proportions notables la sensibilité et la résolution d'un spectromètre de masse.

Le développement de la technologie de l'ordinateur (permettant l'abaissement de son prix), et la prise de conscience des services qu'il peut rendre, en feront bientôt un instrument courant de laboratoire.

Nous remercions le Fonds National de l'aide apportée à la réalisation de ce travail.

<sup>8</sup> P. POWERS, *Méthodes physiques d'analyses (GAMS)* 4 (1968) 366.

<sup>9</sup> J. R. CHAPMAN, S. EVANS, J. M. HOLMES et P. POWERS, *Méthodes physiques d'analyses (GAMS)* 5 (1969) 62.

<sup>10</sup> A. SAVITZKY et J. E. GOLAY, *Anal. Chem.* 36 (1964) 1627.

<sup>11</sup> R. A. HITES et K. BIEMANN, *Anal. Chem.* 40 (1967) 965.



# Simulation als Hilfsmittel bei der Entwicklung chemischer Prozesse \*

Von W. REGENASS

CIBA-GEIGY AG, Basel

## Summary

The use of simulation in process development is shown on four examples:

- the investigation of the explosive decomposition of a diazo-reaction-mixture,
- the determination of safe reaction conditions for a highly exothermic condensation reaction,
- the determination of the optimal feed program for a gaseous reactant in a batch-wise gas-liquid reaction,
- the sizing of the control system for a catalytic reactor.

## 1 Einleitung

Simulation heißt Nachbildung von Vorgängen durch mathematische Modelle. Die hier besprochenen Beispiele gehören in den Bereich der kontinuierlichen Simulation, d.h. der Darstellung eines zeitlichen oder örtlichen Verlaufs. Einfache Beispiele hierfür sind:

- die Berechnung des zeitlichen Verlaufs von Umsatz und Temperatur bei einer ansatzweise durchgeführten Reaktion,
- die Darstellung des örtlichen Konzentrations- und Temperaturverlaufs in einem stationär betriebenen kontinuierlichen Rohrreaktor.

Generelles Ziel von Simulationen ist ein vertieftes Verständnis des untersuchten Systems. Dabei kann die Reduktion des experimentellen Aufwands im Vordergrund des Interesses stehen. Studieren geht hier über Probieren, und Rechnen ist rascher als Experimentieren. Durch Modellbildung und Simulation wird es aber auch möglich, das Verhalten eines Systems unter Bedingungen vorauszusagen, die dem Experiment nicht zugänglich sind. Das ist sehr wichtig für sicherheitstechnische Untersuchungen.

Mathematisch bedeutet die Lösung eines Simulationsproblems die Lösung eines Systems von gewöhnlichen oder partiellen Differentialgleichungen. Bis vor etwa sechs Jahren wurden kontinuierliche Simulationen vorwiegend mit Analogrechnern durchgeführt. Inzwischen sind spezielle Simulationssprachen für Digitalrechner entwickelt worden, welche die Programmierung so stark vereinfachen, daß der Digitalrechner für die meisten Simulationsaufgaben dem Analogrechner vorzuziehen ist. Das gilt speziell für Aufgaben der chemischen Reaktionstechnik, wo oft die exponentielle Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit darzustellen ist, was auf dem Analogrechner problematisch ist<sup>1</sup>.

\* Vorgetragen an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 6. Februar 1971 in Lausanne.

<sup>1</sup> Für eine Einführung in die numerischen Methoden der Simulation siehe z.B. *Digitale Simulation kontinuierlicher Systeme, Kurs 28-1* der Reihe «Grundlagen und Fortschritte der Automatisierung» der Technischen Universität Berlin.

## 2 Beispiele

Die beiden ersten der hier beschriebenen Simulationsbeispiele behandeln Sicherheitsprobleme; das dritte gehört ins Arbeitsgebiet «Scale-up und Optimierung», und das letzte hat die Dimensionierung des Regelsystems für einen komplexen Reaktor zum Gegenstand.

Auf Formeln und simulationstechnische Details wird bewußt verzichtet. Es wird das Problem dargelegt und gezeigt, was die Simulation zu dessen Lösung beitragen kann.

### 2.1 Zersetzung von Diazomassen<sup>2</sup>

In der ehemaligen CIBA ist im Dezember 1969 bei der Diazotierung eines Dinitroanilins mit Nitrosylschwefelsäure der Ansatz explodiert. Das Unglück ereignete sich nach einer Verfahrensänderung, bei welcher die Ansatzkonzentration erhöht worden war.

Durch thermoanalytische Methoden (Differentialthermoanalyse, Differentialkalorimetrie, Thermogravimetrie) ist es möglich, mit relativ bescheidenem Aufwand weitgehenden Aufschluß über den Ablauf von exothermen Reaktionen zu erhalten. Abb. 1 zeigt das in einem Differential-Scanning-Calorimeter erhaltene Thermogramm eines unreaktierten Diazotierungsgemisches, also der Mischung von Nitrosylschwefelsäure und dem zu diazotierenden Amin. Man erkennt deutlich 3 Reaktionen:

- die Diazotierung,
- die Zersetzung des Diazoniumsalzes (Stickstoffabspaltung und Bildung des entsprechenden Nitrophenols),
- die Zersetzung des Nitrokörpers.

Aus dem Thermogramm können die Wärmetönungen der einzelnen Reaktionen berechnet werden. Ferner kann – im Prinzip – auch der Reaktionstyp ermittelt werden. Ist die Reaktion autokatalytisch, ist sie erster, zweiter oder *n*-ter Ordnung? Sind die Reaktionstypen bestimmt, so lassen sich auch die kinetischen Konstanten, d.h. die Frequenzfaktoren und die Aktivierungsenergien aus den Thermogrammen, berechnen. Auf die Problematik der kinetischen Auswertung von Thermogrammen kann hier nicht eingegangen werden. Es sei bloß festgehalten, daß die Aufgabe nicht trivial ist, daß es viel experimentelles Geschick und beträchtliche Interpretationserfahrung braucht, um zu vertrauenswürdigen Reaktionsmodellen zu kommen.

<sup>2</sup> P. BERSIER, L. VALPIANA und H. ZUBLER, Thermische Stabilität von Diazo-Massen und -Verbindungen (wird in *Chem.-Ing.-Techn.* erscheinen).



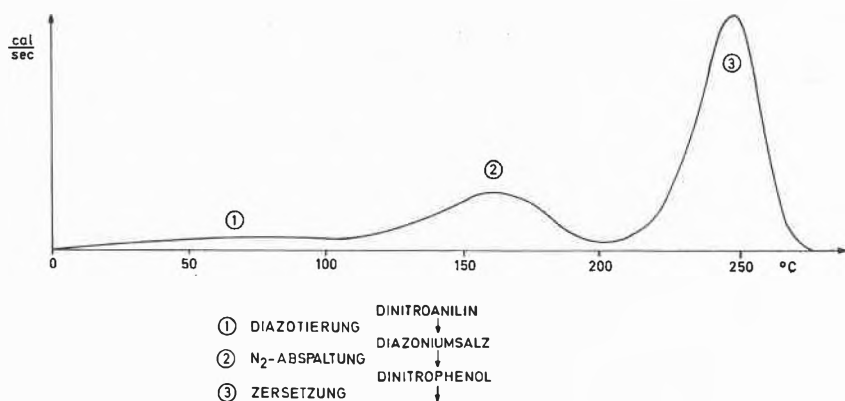


Abb. 1. Diazotierung und Zersetzung eines Dinitroanilins

Ist das Reaktionsmodell bekannt und liegt auch ein Modell für den technischen Reaktor vor (was meist viel einfacher ist), so kann der Reaktionsverlauf unter allen interessierenden technischen Bedingungen simuliert werden.

Die zur Diskussion stehende Diazotierung wurde so durchgeführt, daß die Komponenten unter Kühlung vereinigt wurden und dann das Gemisch erwärmt wurde. Erwärmt deshalb, weil die Reaktion unter den im Katastrophenansatz gewählten Bedingungen in der Kälte sehr langsam verläuft (für 99% Umsatz wären bei 20°C 50 Stunden nötig).

Abb. 2 zeigt das Simulationsergebnis für einen 1000-kg-Ansatz, und zwar unter der vereinfachenden Annahme, die kalten Reaktanden würden simultan in

einen Rührkessel eingebracht, dessen Manteltemperatur auf 20°C bzw. 50°C bzw. 80°C gehalten wird. Sie zeigt den dramatischen Einfluß der Ansatzkonzentration. Bei der niedrigeren Konzentration kaum ein Überschießen der Innentemperatur für alle untersuchten Manteltemperaturen; bei der höheren Konzentration Explosion bzw. fast Explosion.

Wie ist dieses Ergebnis zu verstehen?

Die Diazotierung für sich allein ist harmlos. Die Reaktion nimmt dann einen gefährlichen Verlauf, wenn durch Heizen und bzw. oder Reaktionswärme ein Temperaturgebiet erreicht wird, in welchem die Zersetzung des Nitrokörpers sich selbst beschleunigt. Bei der doppelten Konzentration sind alle durch Reaktion freigesetzten Wärmemengen doppelt so hoch. Die Gefahr, daß die Diazotierung die Diazozersetzung und diese wiederum die Nitrozersetzung zündet, ist deshalb viel größer.

Ein wichtiger Faktor in der Entscheidung, ob es zur Explosion kommt oder bloß zu einer zwar unaufhalt-samen, aber langsamen Zersetzung der Reaktionsmasse, ist im verwendeten elementaren Modell nicht berücksichtigt. Es ist die Stabilisierung der Reaktionstemperatur durch Verdampfung und die Unterdrückung dieser Stabilisierung durch Rückstau der entwickelten Gase. Hierüber fehlen brauchbare Daten.

Im Falle dieser Diazotierung ist die theoretische Untersuchung leider zu spät erfolgt; sie hat nur noch erhellen können, wie ein Unglück sich abgespielt hat.

Zur Zeit ist in unserer Firma ein umfassendes Prüfprogramm im Aufbau, das zum Ziel hat, gefährliche Reaktionsmassen bereits im Frühstadium der Verfahrensentwicklung als solche zu erkennen und mit theoretischen Mitteln Wege für eine sichere Reaktionsführung zu finden.

## 2.2 Sichere Durchführung einer stark exothermen Kondensationsreaktion

Aus Gründen der betrieblichen Geheimhaltung muß dieses Beispiel unter A's und B's versteckt bleiben:

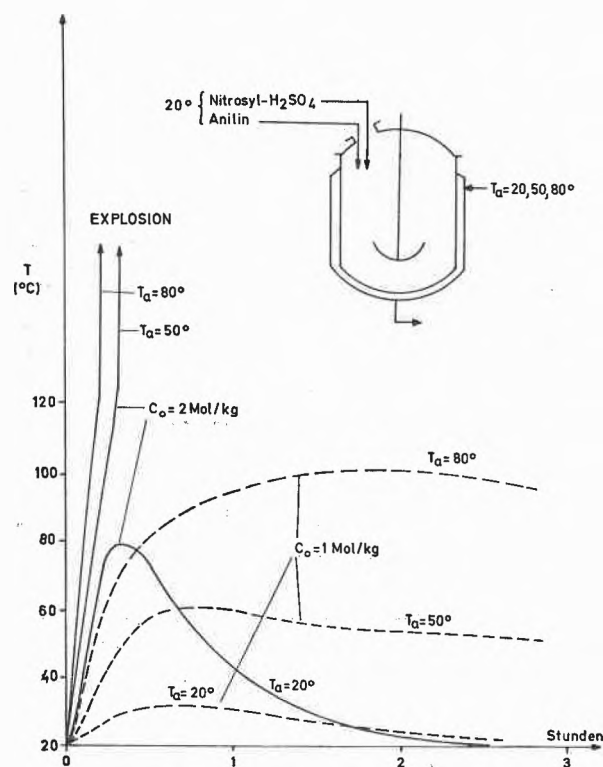
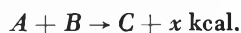


Abb. 2. Zersetzung einer Diazoreaktionsmasse

Die einzige zur Zeit bekannte Methode, mit dieser Reaktion brauchbare Ausbeuten zu erhalten, besteht darin, daß die Reaktionspartner kalt gemischt und dann so erwärmt bzw., sobald die Reaktion einsetzt, gekühlt werden, daß die Temperatur unter Kontrolle bleibt. Dabei muß die Temperatur mit zunehmendem Umsatz gesteigert werden, wenn die Reaktion innert vernünftiger Zeit beendet sein soll (die Reaktionsordnung ist hoch).

Hier ist (im Gegensatz zum ersten Beispiel) nicht eine unerwünschte Folgereaktion gefährlich, sondern die erwünschte Reaktion selbst. Das Gemisch erhitzt sich bei ungenügender Wärmeabfuhr um mehr als 200°C. Ursache der Zerstörungskraft sind nicht Gase, die bei einer Zersetzung entstehen, sondern der Dampfdruck der unzersetzten Komponenten des Reaktionsgemisches. Der Dampfdruckanstieg erfolgt beim Durchbrennen der Reaktion so rasch, daß es nicht zu einem stabilisierenden Sieden kommt, sondern zu einem Übersäumen der Reaktionsmasse.

Hier stellt sich die Frage: Unter welchen Umständen kann die technische Durchführung dieser Reaktion verantwortet werden? Das ist nur dann der Fall, wenn die Reaktion nicht nur beim normalen Ablauf, sondern auch bei allen denkbaren technischen Störungen (wie Ausfall von Kühlwasser oder elektrischer Energie oder bei Rührerbruch) sicher ist.

Eine elementare Analyse zeigt, daß die Reaktion um so gefährlicher ist, je rascher sie abläuft. Dann ist nämlich die Zeit kurz, die beim Ausbleiben der Kühlung bis zum Durchbrennen verstreicht, und die Kühlreserven sind klein, weil schon beim normalen Verlauf stark gekühlt werden muß. Aus Kapazitätsgründen ist man andererseits an einer kurzen Reaktionsdauer interessiert. Es ist also abzuklären, welche Reaktionsgeschwindigkeit zulässig ist und unter welchen Reaktionsbedingungen diese «sichere» Reaktionsgeschwindigkeit erreicht wird.

Für diese Untersuchung haben wir durch thermische Messungen ein formalkinetisches Modell der Reaktion ermittelt, haben dann durch Simulation von Störungen des normalen Reaktionsablaufs die zulässige Reaktionsgeschwindigkeit festgelegt und haben schließlich das zur Einhaltung dieser Reaktionsgeschwindigkeit nötige Temperaturprogramm berechnet.

Abb. 3 zeigt die für exotherme Reaktionen übliche Kesselregelung (Kaskadenregelung mit Programmgeber für die Reaktionstemperatur).

Abb. 4 gibt den Reaktionsablauf nach einem empirischen bzw. nach dem berechneten Temperaturprogramm wieder. Aufgezeichnet sind die Temperaturen von Reaktionsmasse und Kesselmantel. Ihre Differenz ist ein Maß für Kühlintensität und damit auch für die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei empirischem Programm hat diese ein starkes Maximum (Pfeil); würde in diesem Zeitpunkt das Rührwerk blockieren, so nähme die Reaktion einen gefährlichen Verlauf. Nach dem berechneten Programm

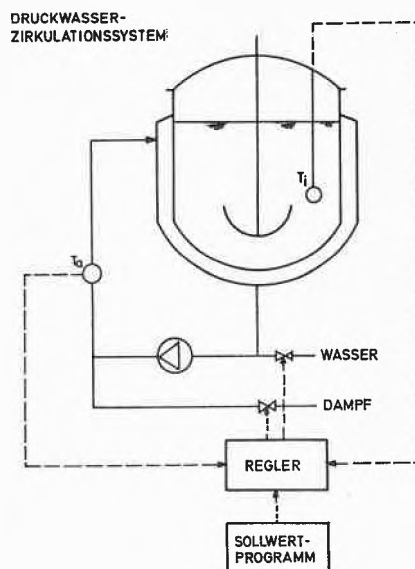
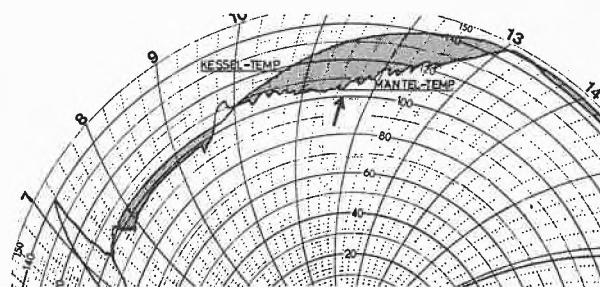
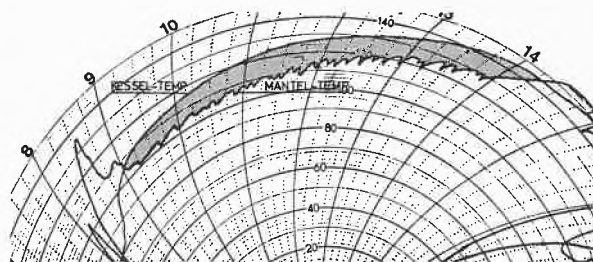


Abb. 3. Kesselregelung für temperaturprogrammierte Reaktionen



a) Empirisches Temperaturprogramm



b) Berechnetes Temperaturprogramm

Abb. 4. Stark exotherme Reaktion, Ablauf im Produktionsmaßstab

läuft die Reaktion völlig gleichmäßig und so langsam, daß jederzeit Sicherungsmaßnahmen möglich sind.

Abb. 5 zeigt, wie man mit dem Schnelldrucker des Computers die Simulationsergebnisse graphisch darstellen kann (die Kurven sind zur Verbesserung der Sichtbarkeit hier ausgezogen). Man erhält so in übersichtlicher Weise Aufschluß über viele Reaktionsvariable.

Um die Gültigkeit unseres Reaktionsmodells auch im Gebiet extremer Temperaturen sicherzustellen, haben

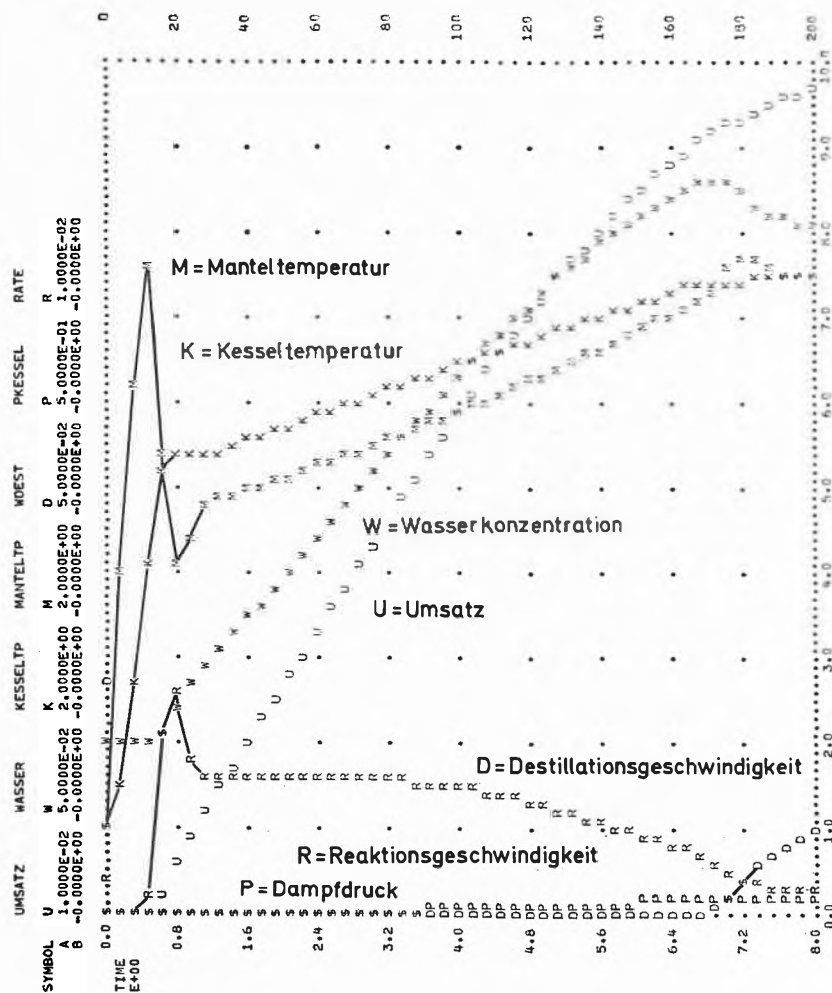
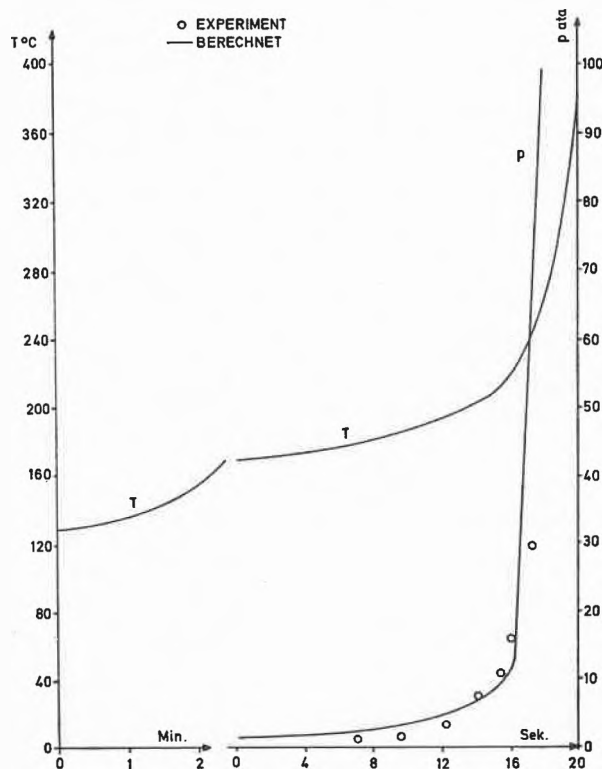


Abb. 5. Graphische Datenausgabe mit dem Schnelldrucker des Computers

Abb. 6. Stark exotherme Reaktion.  
Durchgehen im 0,5-l-Autoklaven

wir die Reaktion in einem kleinen Autoklaven durchgehen lassen. Abb. 6 zeigt eine befriedigende Übereinstimmung von Berechnung und Experiment.

### 2.3 Optimales Gasdosierprogramm für eine Gas-flüssig-Reaktion<sup>3</sup>

Ein Harnstoff RA wird in Lösung durch Behandlung mit dem Amin B in den Harnstoff RB übergeführt.

Die Reaktion ließ sich im Labor befriedigend durchführen nach einer Vorschrift der Form: RA-Lösung aufwärmen, mit B begasen, aufarbeiten. Bei der Übertragung auf technischen Maßstab fielen Ausbeute und Produktqualität stark ab.

Eine kinetische Untersuchung zeigte, daß die Reaktion reversibel ist und daß sie begleitet ist von einer Zersetzung des Edukts (Abb. 7). Wird das Amin B zu rasch dosiert, so wird es weitgehend unverbraucht durch den Reaktor gespült, und das Edukt ist nach Abschluß

<sup>3</sup> W. GAUTSCHI, V. KOHL, J. KONECNY und W. REGENASS, *Optimale Reaktionsbedingungen für die Um-Aminierung eines Harnstoffs*, 4. Europäisches Symposium für chemische Reaktionstechnik, Bruxelles 1968.

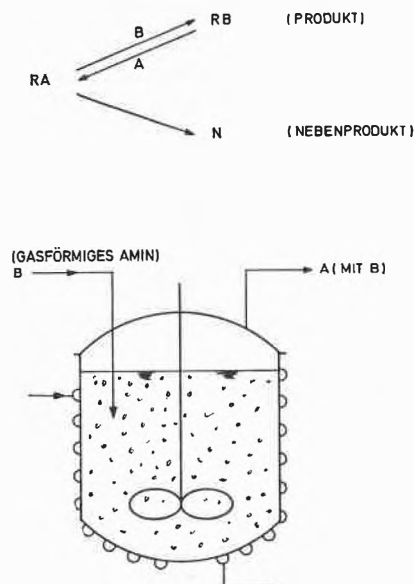
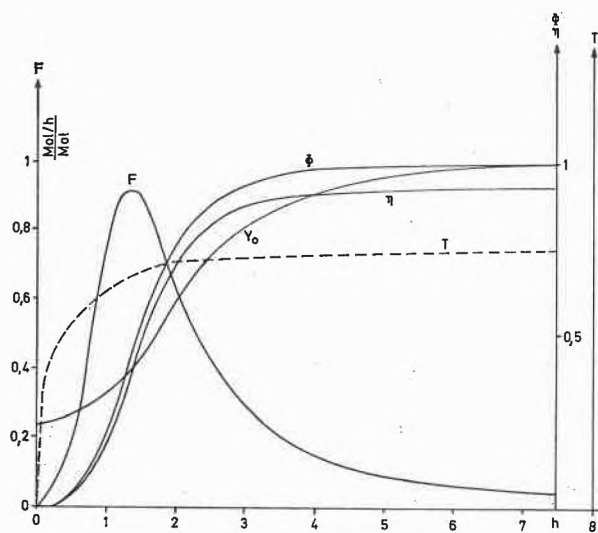
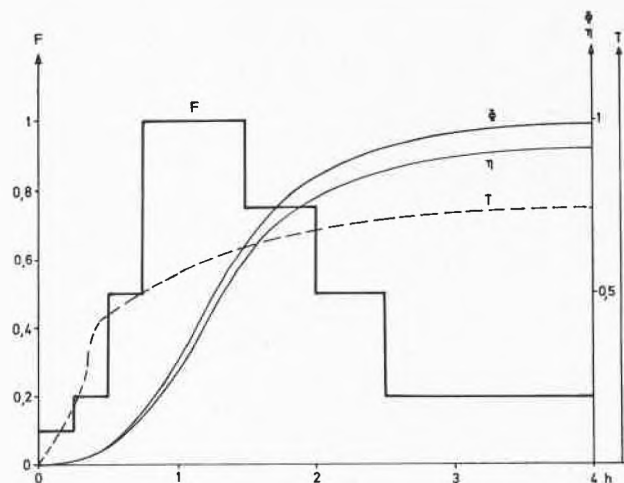


Abb. 7. Umaminierung eines Harnstoffes (Gas-flüssig-Reaktion)

der Dosierung nicht vollständig umgesetzt. Wird hingegen zu langsam dosiert, so wird die erwünschte Reaktion gebremst und die Zersetzungsreaktion begünstigt.

Die richtige Dosiergeschwindigkeit hängt ab von der Reaktionstemperatur und vom momentanen Umsatzgrad. Da der zeitliche Temperaturverlauf im technischen Reaktor ganz anders ist als im 1-Liter-Kolben, muß im technischen Maßstab auch anders dosiert werden.

Wenn die kinetischen Daten der Reaktion bekannt sind, braucht dieses Optimalprogramm nicht durch Probieren ermittelt zu werden, sondern es kann berechnet werden. Abb. 8 zeigt das Ergebnis der Optimierungsrechnung. Da eine kontinuierlich sich ändernde Dosiergeschwindigkeit technisch schwer zu realisieren ist,

Abb. 8. Ablauf einer Umaminierung bei optimaler Amindosierung.  $F$  = Gaszufluß (Amin),  $\Phi$  = Umsatz,  $\eta$  = Ausbeute,  $T$  = Temperatur,  $y_0$  = optimale Abgaszusammensetzung (Molenbruch)Abb. 9. Ablauf einer Umaminierung bei schrittweise konstanter quasi-optimaler Amindosierung.  $F$  = Gaszufluß,  $\Phi$  = Umsatz,  $\eta$  = Ausbeute,  $T$  = Temperatur

wurde das Idealprogramm durch ein Treppenprogramm angenähert.

Abb. 9 zeigt den berechneten Verlauf von Temperatur, Umsatz und Ausbeute für diese Dosiervariante. Ein Ergebnis, das in der Praxis auf Anhieb bestätigt wurde.

Zu diesem Beispiel zwei Bemerkungen:

Erstens: Es handelt sich hier um eine Simulation mit Optimierung. Es werden nicht nur die Differentialgleichungen für Temperatur, Umsatz und Ausbeute gelöst, sondern es wird entlang der ganzen Integration zur Bestimmung der optimalen Dosiergeschwindigkeit eine quadratische Gleichung gelöst. Das ist eine Aufgabe, die auf Analogrechnern kaum zu lösen ist, die hingegen beim Digitalrechner völlig unproblematisch ist.

Zweitens: Ermittlung genauer kinetischer Daten ist eine aufwendige Angelegenheit. Im vorliegenden Fall werden bereits mit kinetischen Parametern, die um einen Faktor 2 falsch sind, Dosierprogramme errechnet, die innerhalb von 2% auf die optimale Ausbeute führen, während beim zunächst angewandten empirischen Programm die Rohmaterialkosten um 15% höher lagen, von den Qualitätsproblemen ganz zu schweigen. Das bedeutet, daß in diesem Fall bereits ein qualitatives Verständnis auf die richtige Reaktionsführung weist, und daß die zur Simulation nötigen Daten durch wenige gezielte Experimente erhalten werden können.

## 2.4 Regelsystem für einen Dampfphasen-Oxidationsreaktor<sup>4</sup>

Dieses letzte Beispiel soll zwei Dinge zeigen:

- Erstens, daß es möglich ist, sehr komplexe Systeme durch Simulation elementar zu behandeln;

<sup>4</sup> E. GILLIARD, J. P. HUBER, A. MAUERHOFER, W. REGENASS und F. VEILLON, *Dynamisches Verhalten eines luftgekühlten Abschnittsreaktors zur Dampfphasen-Oxydation eines Kohlenwasserstoffs*, 4. Europäisches Symposium für chemische Reaktionstechnik, Bruxelles 1968.

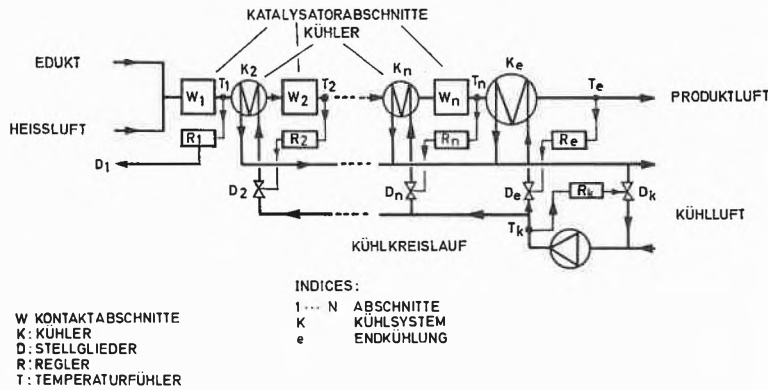


Abb. 10. Reaktor für Dampfphasenoxydation

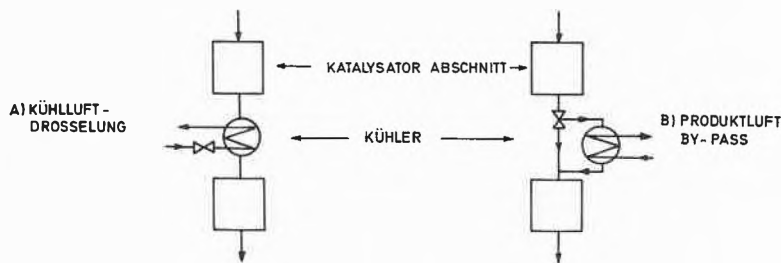


Abb. 11. Regelmöglichkeiten

– zweitens, daß es oft nicht möglich ist, eine gestellte Aufgabe in chemische, verfahrenstechnische und regelungstechnische Teilaufgaben zu zergliedern, sondern daß das Problem als Ganzes gelöst werden muß.

Bei Planung eines Dampfphasen-Oxidationsreaktors, eines sogenannten Abschnittreaktors, in welchem adiabatisch arbeitende Katalysatorschichten und Zwischenkühler einander folgen (Abb. 10), war zu entscheiden:

- ob eine automatische Temperaturprofilregelung nötig sei (oder ob sich der Reaktor auch durch Handeinstellung der Zwischenkühler beherrschen lasse),
- ob man eine technisch einfache, aber theoretisch schwer überblickbare Kühlung wählen wolle (Variation des Kühlgasdurchsatzes in den Zwischenkühlern, Abb. 11a), oder ob das technisch aufwendige, jedoch sehr stabile Prinzip der Bypass-Kühlung nötig sei (Abb. 11b).

Aufgrund von weitgehend intuitiven Erwägungen wurde entschieden, ein automatisches Regelsystem einzubauen und durch Variation des Kühlgasdurchsatzes zu regeln. Als die Detailplanung der Anlage weitgehend abgeschlossen war, kamen Zweifel auf, ob das gewählte

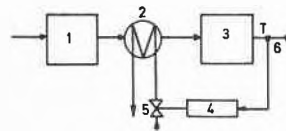


Abb. 12. Simuliertes System. 1 Katalysator, 2 Kühler, 3 Katalysator, 4 Regler, 5 Drossel, 6 Meßstelle

Regelsystem je funktionieren werde. Deshalb führten wir eine Simulationsstudie durch.

Das simulierte System bestand aus zwei Katalysatorschichten, ihrem Zwischenkühler und dem zugehörigen Regler (Abb. 12). Untersucht wurde das Verhalten des Systems gegenüber Störungen der Eintrittstemperatur, des Produktgasdurchsatzes usw., insbesondere aber das Anfahren, also der Beginn der stark exothermen Oxidationsreaktion.

Die exakte Behandlung dieses Problems würde die Lösung von partiellen Differentialgleichungen verlangen. Sie wäre mathematisch schwierig und würde einen hohen Rechenaufwand bedingen. Durch grobe Diskretisierung, d.h. durch Einführung von Raumelementen konstanter Konzentration und Temperatur, die mit ähnlichen Elementen durch Leitung und Konvektion in Beziehung stehen, läßt sich ein Modell bilden (Abb. 13),

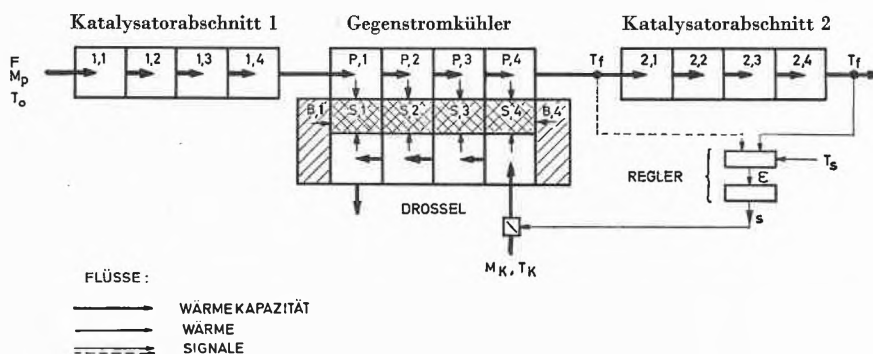


Abb. 13. Simulationsmodell für katalytischen Reaktor

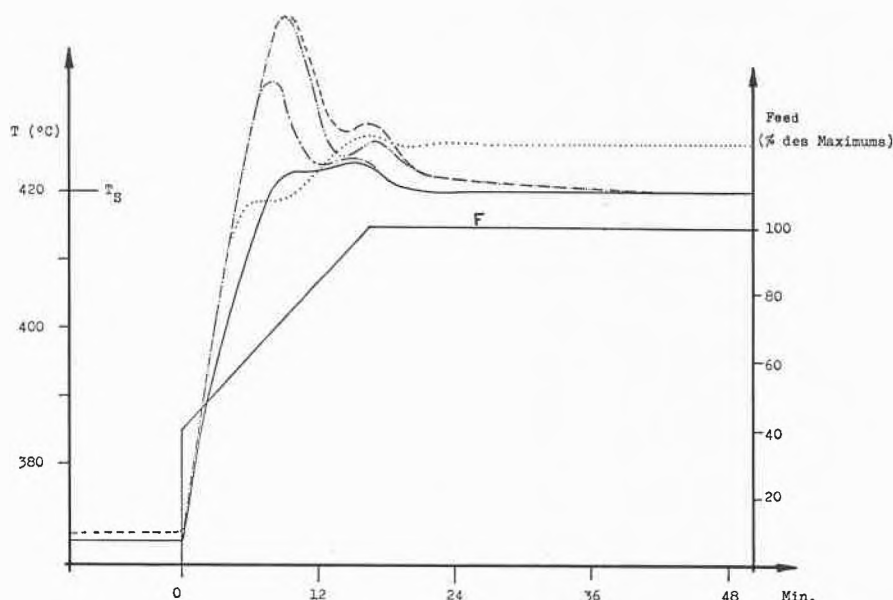


Abb. 14  
Simulation des Anfahrvorgangs

Tabelle 1

| Fühler-<br>zeit-<br>kon-<br>stante<br>Min. | Regler<br>Typ | Propor-<br>tional-<br>bereich<br>°C | Rück-<br>stell-<br>zeit<br>Min. | Vor-<br>halt<br>Min. | Um-<br>schaltung<br>PD → PID |
|--------------------------------------------|---------------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------|------------------------------|
| ..... .33                                  | P             | 65                                  | —                               | —                    | —                            |
| ----- .33                                  | PI            | 75                                  | 4.6                             | —                    | —                            |
| - - - - - .33                              | PID           | 55                                  | 2.7                             | .65                  | nein                         |
| ..... 2.0                                  | PID           | 55                                  | 5.0                             | 1.2                  | nein                         |
| ——— .33                                    | PID           | 55                                  | 2.7                             | .65                  | ja                           |

das die Realität genügend genau wiedergibt und das sehr einfach zu behandeln ist. Abb. 14 zeigt einige Simulationsergebnisse zum Anfahrvorgang. Dargestellt ist der Einfluß des Reglertyps bzw. der Trägheit der Temperaturfühler auf den Temperaturverlauf am Austritt der Katalysatorschicht.

Die Studie ergab, daß je nach Annahme der Reaktionsparameter (die vorliegenden Daten streuten stark, verursacht durch eine auch im technischen Reaktor zu erwartende Variation der Eduktqualität) ein automatisches Regelsystem nötig oder überflüssig sei, daß aber das geplante Regelsystem seinen Zweck auf jeden Fall erfülle.

Dieses Ergebnis hat sich voll bestätigt, so gut, daß uns gesagt worden ist, wir hätten durch Simulation ein nicht vorhandenes Problem gelöst.

### 3 Kommentar

Unsere bisherigen Simulationserfahrungen lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Stärker als in vielen anderen Einsatzgebieten der Simulation (etwa dem Maschinenbau, der reinen Regelungstechnik, der Raumfahrt) müssen in der Chemie Simulationsstudien auf Experimenten basieren.
2. Der Programmieraufwand im engeren Sinn, d. h. die Übersetzung eines Formelschemas in die Sprache des Rechners und die Fehlersuche (das «debugging»), fällt im Rahmen einer solchen Bearbeitung kaum ins Gewicht. Ein einfaches Programm, wie etwa dasjenige für die Diazozersetzung, läuft innert Stunden fehlerfrei. Auch die Programmierung des kompliziertesten hier gezeigten Beispiels nahm nicht mehr als eine Woche in Anspruch. Zeitraubend ist die Vorbereitung der Daten, der detaillierte Vergleich von Rechenergebnissen und Experimenten, die Modellanpassung und die Durchführung der in diesem Rahmen nötig werdenden ergänzenden Experimente.
3. Ein Nutzen der Simulation – sei es durch eine Beschleunigung der Problemlösung, durch Reduktion des Gesamtaufwandes oder durch Ergebnisse, die sich mit rein experimentellen Mitteln nicht erreichen ließen – wird nur dann erreicht, wenn Experiment und Berechnung in enger Wechselwirkung miteinander geplant werden.

Die Simulation ist im Rahmen einer solchen Bearbeitung ein Hilfsmittel der Analyse und der Ausarbeitung.

Haupthindernis für ihren verbreiteten Einsatz in der Chemie ist nicht ein Mangel an Rechnerkapazität und auch nicht mehr ein Mangel an Leuten, die Computer programmieren können, sondern mangelndes Interesse an quantitativ-mechanistischen Modellen bei vielen Chemikern.

## *A Look Backward at the "Gestation of a Digital Process Control System"\**

By D. J. FRAADE

CIBA-GEIGY AG, Basel (Switzerland)

### Introduction

The CIBA-GEIGY AG is an international integrated chemical process operating company with plants and offices all over the world. Their main products are pharmaceuticals, dye stuffs, agricultural chemicals, industrial chemicals and photo chemical products.

The experiences described in this paper are those of one of the operating plants of the then-American subsidiary, Geigy Chemical Corporation. Specifically, this is a new herbicide plant built at St. Gabriel, Louisiana. This process was a new one and in the pilot plant stage, as well in similar commercial operations, it was determined that the particular process was heavily dependent upon analytical results for proper operating and end product control.

On these bases, then, it was decided to examine the possible benefits of on-line computer control to the new plant that was then in the planning design stage.

### Background

Geigy recognized that any benefits indicated would be dependent upon the availability of technically qualified people to form a project team. Within their own organization such personnel were not available, nor were they to be had from the contractor's side. The decision then was how to get into the modern world of process computer control as quickly and easily as possible, with the ability to build up our own in-house capabilities in this area.

After discussions with their contractor, Geigy was advised to call in a newly established type of company in this area; i. e., a systems engineering contractor. Such an organization existed solely to sell their knowhow in the field of computer technology to users not having an in-house capability. Their rise has been swift and their acceptances universal. References 1, 2, 3 and 4 give some idea of the advantages and disadvantages in going this route.

Be that as it may, Geigy did sign a contract with such an organization with the clearly defined task of producing a feasibility study as to the payout, profits, problems, etc. involved in the application of an on-line computer system to the new plant. Frequent meetings between all parties helped the progress and contributed

greatly in maintaining the scope of work to be done in the desired time. In general, the report was based upon pilot plant data runs given to the consultant. From these, he was able to pinpoint those areas showing the greatest variations which would lend themselves to a smoothed control. Further, the report delineated process area by area the scope, functions and configuration of specifically what the system would be doing.

Based upon the report and the savings it indicated, the decision was made to go ahead with implementing the recommended system configuration contained in the report. The consultant had provided a lot of background work discussing various manufacturer's systems, their performance capabilities, modular expansion possibilities for future applications, prices, etc. Therefore, when the decision was made to proceed, it was an easy matter to draw up a tabulation and make a justifiable choice.

### Definition of Scope

As stated above, the particular process was heavily dependent upon both laboratory and on-line analysis. One of the payouts was the availability of fast, accurate and reproducible analysis results from both areas. Therefore, any machine chosen would have to be capable of handling this task. The final configuration was a dual system; an IBM 1800 for general plant applications and an on-line IBM 1130 specifically for the data processing of chromatographic analyzer results. The 1130 was conceived as an off-line engineering computer system. However, the consultant also offered the expertise in the hardware area of having built a multiplexer front end for this computer, thereby turning it into "junior" 1800. This was a decided advantage in developing a communication software link between the two machines for the transferring of analysis data from the 1130 to the 1800 for the latter's use in its normal foreseen functioning. Figure 1 shows the general configuration of the dual system.

There are three different laboratory locations with a total of 27 lab GLC's sending data to the 1130. In each of these locations is a teletypewriter for communicating with the 1130. The lab technician enters all of the essential data concerning any analysis, waits for an OK from the computer that it can handle the analysis and then he injects the sample, at the same time pressing a GO switch that activates the computer scanning. At the end of the analysis, the 1130 sends back to that same

\* With apologies to CHARLES H. MARKS, Manager, Project Management, Digital Systems, The Foxboro Company. - This article was developed from a paper presented on June 3, 1970, before the Société Vaudoise des Sciences Naturelles at the Institut de Chimie Physique of the Ecole Polytechnique Fédérale in Lausanne.



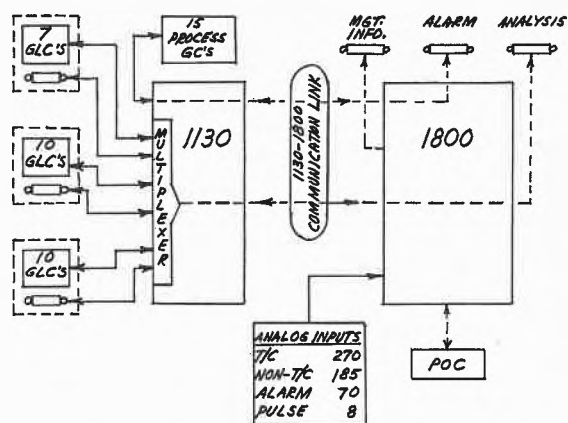


Figure 1. 1130-1800 Dual Computer System Configuration

teletyper a formatted report giving the date, time, technician's number and the analysis data. Each sample has a method in which one parameter tells the 1130 whether or not to transmit the results to the 1800.

As shown, there are also 15 process gas chromatographs involved with the 1130. Here, one big savings area indicated in the feasibility report was the savings to be realized through the elimination of the conventional black boxes usually found in process GC systems. Accordingly, all analyzer valve functions are taken over by the computer which actuates these valves boded upon programming. Further, the computer integrates areas under the peaks, tracks baseline shifts and resolves shoulder peaks. It reports only by exception. That is, if an analysis is within the tolerance limits set, no report is printed. If an analysis shows a component with either peak amplitude or elution time being out of limits, then a report is printed on the alarm typer in the control room with the remark that this analysis is wrong. In this case the computer does not store these results. Rather, it uses the last good analysis in memory for whatever use it has of such data. However, an operator can always demand an analysis *via* the process operator's console.

To prevent the total loss of on-line process GC's should the computer fail, a *Man/Chromatograph* interface is supplied that allows the control room operator to individually run manual samples for each process GC.

Part of the feasibility study detailed specifically what the 1800 computer should do for each definable process area. There were certain computer functions that were common to all areas, e. g.

- Scan all analog inputs and convert to engineering units
- Alarm all out-of-limit variables
- Display current value, maximum limit and minimum limit on process operator's console
- Print on-demand engineering values of selected process variable
- Print hourly operator's log
- Print management information daily log

Further, for each specific process area there were functions that were particular to that section.

As mentioned, one of the goals of the feasibility report was a financial analysis of the various benefits inherent in the computer system. These were divided between the 1800 and the 1130. In each case, there were both direct and indirect benefits. The 1800, or process computer's functions were recognized as being plant monitoring, data logging, supervisory control, management information reporting and statistical data handling of chosen lab analysis data. Some of the direct benefits were:

- Monitoring of the steam plant boiler performance
- Monitoring of the refrigeration system
- Calculation of the optimum reactor catalyst replacement schedule
- Control of reaction system
- Savings on manual data gathering and engineering calculation time

Some of the indirect, or intangible, benefits calculated were:

- More complete and accurate operating data
- Improved control
- Data analysis and complex calculations
- Improved plant safety

The 1130 was chromatograph computer and the direct benefits accruing to it were:

- Elimination of three "black box" components for each of the 15 process GC systems—programmer or timer, peak picker and recorder
- Reduction in staff of between two and three men per shift for monitoring and reducing the data from the lab GLC's
- Reduced maintenance on process chromatographs

The indirect, or intangible, benefits for this computer were:

- Reduction in control room costs through the elimination of many board-mounted components that also contribute to the down time of such key sensing devices
- "Accurizing" of such data making it more useful as a basis of closer control through the speed and calculating ability of the computer in peak area integration, summing, normalizing, totalizing, etc.
- Formatting each analysis in engineering units for use by process personnel in running the plant, rather than analog peak height presentation that requires interpretation

### Project Control

The first thing Geigy did was to hire two experienced computer project people as part of their own staff. These people were assigned to Geigy's project team and worked closely with the other members, as well as with



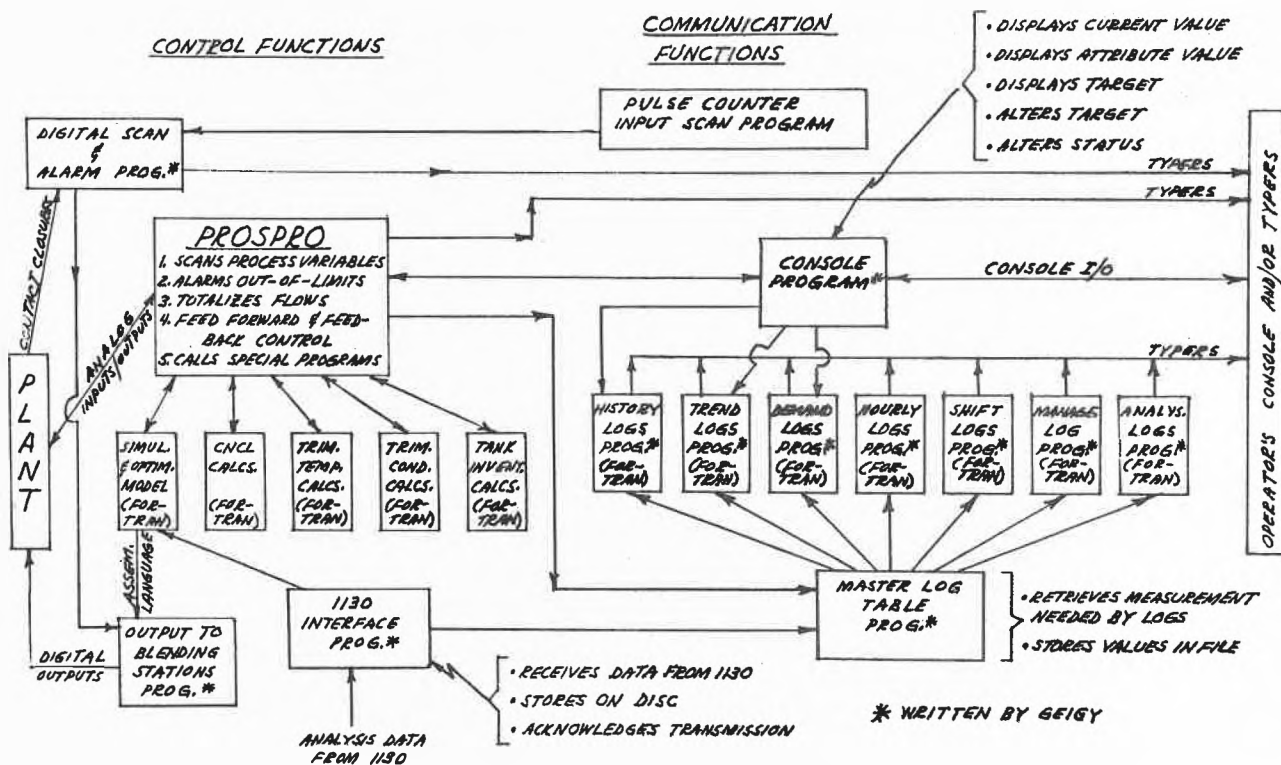


Figure 2. Software Programming Interconnecting Diagram

the engineering contractor and the systems consultant who was kept on to provide a turn-key project for the 1130 chromatograph computer system. The two men hired were a project manager and a process analyst. Together with an analytical instrument technician, they formed the initial computer group. It was quickly recognized that this process was so dependent on chromatographs and that these would be key analog inputs. Therefore, it would be best to have the supervision of these within the computer group who had to work so closely with this type of sensing device.

The next step was the painful awareness that most of the other project team groups had not been through the disciplining exercise of laying out all of their work in great detail so that it could be scheduled to reflect the manpower requirements and availability. Therefore, a computerized CPM (Critical Path Method) program was initiated that forced the various groups to define their project tasks and carefully schedule them. This was programmed for a computer that was available from the firm from whom this program was purchased. Weekly and then monthly printouts reported the updatings given by the groups. At first, this updating exercise was a traumatic experience for the people involved, but it soon became a routine matter and proved to be an invaluable benefit in the allocation of available manpower for the tasks in their order of priority assigned.

Because of the timing of the plant start-up and the desire to have the computer on site and ready, it was

clear that extra tight precautions had to be taken to insure that the scheduling of all assignment completions were reasonable and attainable. Once this had been done, it then became very obvious that with so many different parties involved in the data exchange a tight control of all time was necessary. The various groups with whom the computer team had to work were their own Geigy project team, the engineering contractor, the systems consultant, various suppliers and the analytical control group. Of particular concern was the ability to monitor the progress of the consultant for the software he was supplying. Figure 2 shows a software interconnecting diagram that became the basis for all program identification and detailing.

| DUE DATE SCHEDULING                     |                    |                             |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|-----------------------------------------|--------------------|-----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| DUE MAY 15                              | DUE JUNE 1         | DUE JUNE 15                 | DUE JULY 15        | DUE AUG. 15        | STILL LATER        |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
| PREP. DATE FOR IBM CH-SITE SYSTEM TEST) | PROGRAM NAME: TASK | PROGRAM NAME: TASK          | PROGRAM NAME: TASK | PROGRAM NAME: TASK | PROGRAM NAME: TASK | PROGRAM NAME: TASK | PROGRAM NAME: TASK | PROGRAM NAME: TASK | PROGRAM NAME: TASK | PROGRAM NAME: TASK | PROGRAM NAME: TASK |
| 1800 HARDWARE                           | 1 T5X              | 1 PROSPRO (2)               | 1 INTERFACE        | 1 MASTER           | 1 POCP (3)         |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
| 1130 F. INTERFACE                       | 2 PROSPRO (1)      | 2 POCP (2)                  | 2 DUMP             | 2 LOG (1)          |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
| ANALOG SIMUL.                           | 3 POCP (1)         | 3 MASTER                    | 3 EDIT             | 3 SHIFT LOG        |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
| 3 LAB. GLCS                             | 4 T5X COM          | 4 LOG (2)                   | 4 TAMES            | 4 ANALYST LOG      |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         | 5 VERSIONS         | 5 DEMAND                    | 5 TRICT            | 5 LOGS (2)         |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         | 6 LEAD PROG        | 6 TREND LOG                 | 6 TRICC            | 6 TREND            |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 7 HISTORY LOG               | 7 GREF             | 7 REACTORS         |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 8 VARIABLE COMPU            | 8 LEADSTO          | 8 PULSE            |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 9 LOG CONTROL               | 9 LEAD PROG        | 9 COOLDSTO         |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 10 DIGITAL SCAN & ALARM LOG | 10 H.O. TRIM       | 10 REACTOR CONTROL |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 11 LEAD PROG                | 11 H.O. COOL       | 11 LEAD PROG       |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 12 LEAD PROG                | 12 LEAD PROG       | 12 LEAD PROG       |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 13 LEAD PROG                | 13 LEAD PROG       | 13 LEAD PROG       |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 14 LEAD PROG                | 14 LEAD PROG       | 14 LEAD PROG       |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 15 LEAD PROG                | 15 LEAD PROG       | 15 LEAD PROG       |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 16 LEAD PROG                | 16 LEAD PROG       | 16 LEAD PROG       |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 17 LEAD PROG                | 17 LEAD PROG       | 17 LEAD PROG       |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 18 LEAD PROG                | 18 LEAD PROG       | 18 LEAD PROG       |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 19 LEAD PROG                | 19 LEAD PROG       | 19 LEAD PROG       |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 20 LEAD PROG                | 20 LEAD PROG       | 20 LEAD PROG       |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 21 LEAD PROG                | 21 LEAD PROG       | 21 LEAD PROG       |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 22 LEAD PROG                | 22 LEAD PROG       | 22 LEAD PROG       |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 23 LEAD PROG                | 23 LEAD PROG       | 23 LEAD PROG       |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 24 LEAD PROG                | 24 LEAD PROG       | 24 LEAD PROG       |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 25 LEAD PROG                | 25 LEAD PROG       | 25 LEAD PROG       |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 26 LEAD PROG                | 26 LEAD PROG       | 26 LEAD PROG       |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 27 LEAD PROG                | 27 LEAD PROG       | 27 LEAD PROG       |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 28 LEAD PROG                | 28 LEAD PROG       | 28 LEAD PROG       |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 29 LEAD PROG                | 29 LEAD PROG       | 29 LEAD PROG       |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |
|                                         |                    | 30 LEAD PROG                | 30 LEAD PROG       | 30 LEAD PROG       |                    |                    |                    |                    |                    |                    |                    |

Figure 3. 1800 Computer Programming Completion Estimates

| PROGRAM TASKS   | MARCH (20)       | APRIL (25) | MAY (20) | JUNE (20) | JULY (25) | AUGUST (25) | LATER | T. TOTALS |
|-----------------|------------------|------------|----------|-----------|-----------|-------------|-------|-----------|
| TSX, ETC.       | 4                | 5          | 4        | 4         | 5         | 4           |       |           |
| TIC CONVERSIONS | 6                | 4          |          |           |           |             |       |           |
| COLD START 1    |                  |            |          |           | 1         |             |       |           |
| COLD START 2    |                  |            |          |           | 3         | 2           |       |           |
| INTFC           | 2                | 7          | 5        |           | 6         |             |       |           |
| DUMP            | 1                | 2          | 2        |           | 3         |             |       |           |
| BLEND & PULSE   | 7                | 7          |          |           |           | 6+4         |       |           |
| TREND           |                  |            | 5        |           |           | 2           |       |           |
| SUB-TOTAL       | 20               | 25         | 16       | 4         | 18        | 18          |       |           |
| REACTOR CONTROL | (CODING & ASSEM) |            |          | 14        | 2         | 5           | 6     |           |
| HOT OIL COOLER  |                  |            |          | 4         | 5         |             |       |           |
| HOT OIL TRIMMER |                  |            | 5        |           |           | 2           | 4     |           |
| TOTAL-MANDAYS   | 20               | 25         | 21       | 18        | 25        | 25          | 10    |           |

Figure 4. 1800 Computer Programming Completion Estimates

| PROGRAM TASKS        | MARCH (20) | APRIL (25) | MAY (20) | JUNE (20) | JULY (25) | AUGUST (20) | DAI NY. GROUP |
|----------------------|------------|------------|----------|-----------|-----------|-------------|---------------|
| DIGITAL SCAN & ALARM | 8          |            | 3        | 3         |           |             |               |
| MASTER LOG (R)       | 6          |            |          | 3         |           |             |               |
| TREND & DEMAND       | 10         | 10         | 8        | 7         |           |             |               |
| HISTORY LOG          | 4          |            |          | 3         |           |             |               |
| VARIABLE COMP        | 4          |            |          | 3         |           |             |               |
| EDIT                 | 6          |            |          |           | 4         |             |               |
| ANALYSIS LOG         |            | 9          |          |           |           | 9           |               |
| MASTER LOG (D)       |            | 6          |          |           |           | 7           |               |
| DAILY LOG            |            |            | 4        |           |           | 4           |               |
| SHIFT LOG            |            |            | 4        |           |           | 4           |               |
| TOTAL-MANDAYS        | 38         | 25         | 19       | 19        | 4         | 24          |               |

Figure 5. 1800 Computer Programming Detailed Steps

| PROGRAM              | SPECS | FLOW CHART | COD-ING | UNIT TEST | SYST. TEST | DOCU-MENT |
|----------------------|-------|------------|---------|-----------|------------|-----------|
| BLEND                | DONE  | DONE       | 3       | 1         | 3          | 5         |
| PULSE                | DONE  | DONE       | 3       | 1         | 3          | 3         |
| DIGITAL SCAN & ALARM | DONE  | DONE       | 4       | 1         | 3          | 5         |
| INTFC/DUMP           | DONE  | 2+1        | 5+2     | 2         | 5+2        | 5+2       |
| EDIT                 | DONE  | DONE       | 2       | 2         | 4          | 3         |
| TREND                | DONE  | DONE       | 3       | 1         | 1          | 1         |
| ANALYSIS LOGS        | DONE  | N.R.       | 7       | 2         | N.R.       | 7         |
| MASTER LOG 1         | 1     | 1          | 5       | 1         | N.R.       | 5         |
| MASTER LOG 2         | 1     | 2          | 4       | 2         | N.R.       | 2         |
| DAILY LOG            | DONE  | DONE       | 1       | 3         | 1          | 2         |
| SHIFT LOG            | DONE  | DONE       | 3       | 1         | 2          | 1         |
| TREND LOG            | N.R.  | N.R.       | 20      | N.R.      | 13         | 2         |
| DEMAND LOG           | N.R.  | N.R.       | X       | X         | X          | X         |
| VARIABLE LOG COMP    | 1     | 1          | 3       | 1         | N.R.       | 2         |
| HISTORY LOG          | 1     | 1          | 3       | 1         | N.R.       | 2         |
| TIME IN DAYS         | 4     | 9          | 70      | 17        | 25         | 57        |

Figure 6. 1800 Computer Programming Detailed Steps

A method was developed whereby each person was asked to provide a reasonable estimate of how long each defined task would take. Then, this was plotted on a chronological basis and as each reporting period came up, the number of hours spent on any task was entered. In this way it was possible to check on the time spent

and compare it with the time estimated. The result was a percentage completion figure that told how efficiently each person was working. Figure Nos. 3 and 4 show a chronological estimate for completion by group and person. Figure Nos. 5 and 6 show the then current status, along with an estimate of manpower to complete the various stages involved for each program.

### Pre-delivery Implementation

As time went on, it was an easy matter to see where certain activities needed additional support. One was in the area of process analysis and, consequently, another experienced man was hired. Another area was in the training of the operating personnel so that they would understand specifically what the computer systems were there for and what they could offer to improve the performance of the operators. For this, the computer team developed a series of lectures that were given weekly. For some of these, as applicable, the various suppliers were used. The main idea behind all of training was to make the engineering and operating personnel unafraid of the computers. Our theme was that the hardware represented just another instrumentation box that was under their control and under their command to provide a communication with the process and give results as requested by them. It was a complicated, but not complex, box. However, we did want them to be able to step up to the console and understand the potential this represented.

The computer arrived before its home at the site was ready. A temporary location was found. It was in a research institute and the Figure 7 shows the various pieces of equipment. This location was the best thing that happened to us. It was a large area that allowed us to try different configurations of the equipment. It was

| PROGRAM                                       | SPECS | FLOW CHART | COD-ING | UNIT TEST | SYST. TEST | DOCU-MENT |
|-----------------------------------------------|-------|------------|---------|-----------|------------|-----------|
| CONV. RESN ECO CODES                          | 2     | N.R.       | N.R.    | -         | 1          | 2         |
| DISPLAY DBO                                   | 2     | 1          | 1       | -         | 1          | 1         |
| INTFC/PROC. LOGS                              | 1     | 2          | 2       | -         | 2          | 4         |
| INTFC/ANAL. LOGS                              | 1     | 1          | 1       | -         | 1          | 1         |
| INTFC/MAIN-CONTROL & PROSPED                  | 2     | 2          | 2       | -         | 1          | 2         |
| ADD AVEG. TO DEC & ADD ATT.                   |       |            |         | 2         |            | 2         |
| COMPLETE CONV. OF OWN OFF. IN UNIT ON AND -10 |       |            |         | 1         |            | 1         |
| FREEZE OUTPUTS                                |       |            |         | 2         |            | 2         |
| DISPLAY & CHANGE TIME                         |       |            |         | 1         |            | 1         |
| PRINT VALUE                                   |       |            |         | 2         |            | 2         |
| CHANGE PLYERS                                 |       |            |         | 2         |            | 2         |
| UPDATED DISPLAYED PRINT                       |       |            |         | 2         |            | 2         |
| TIME IN DAYS                                  | 8     | 6          | 6       | 12        | 6          | 10        |

Figure 7. Computer Systems' Installation at Institute

large enough to allow us to install the actual plant devices that would be inputting and outputting to and from the computers. It allowed us to have an operating, simulated and debugged system available for many months. This afforded us ample opportunity for training on both an informal and formal basis. Very often operators and engineers would drop in on their way home from the plant to talk about a problem they had and they would ask whether the computer could help out. It became the major impetus in planning future areas for the system expansion. We encouraged them to work through their problems; to write out the equations they would use to, say, calculate a yield by hand. Then, it was an easy matter to review this and plan to program it as it best could be scheduled. In this way, along with our own foreseen expansions, the next few years for the computer were planned and the team knew that it was concerned with a dynamic system concept, rather than one that would become a boring routine day-to-day task of watching a computer doing its job.

In retrospect, we can say that the earlier a computer project team enters the process project work, the easier it will be to coordinate the efforts of all concerned to avoid errors, corrections and duplications. This is especially true when a engineering contractor is involved. Contrary to their usual claims, maybe only one or two ever have had any direct involvement in working in detail on a process computer project. Constant communication at the lowest working levels is required to make certain that the detailed engineering reflects the computer system requirements.

The main difficulty working with the systems consultant was primarily in the beginning when his project management was in one location and the people doing the actual work were in another 1500 miles away. In addition, the turnover of personnel in the consulting company was an undesirable feature. One of the strongest requirements for successful implementation is continuity of personnel. Having to meet new faces each time there was a corporate upheaval or change meant that we had to teach and train a continuous stream of strange people. In the programming area this is a particular hardship because of the time it takes one programmer to understand what his predecessor had done and then build on it.

It must be understood that such a consultant's main product is his time. In our case he also offered hardware and standard lab chromatograph software package. Therefore, the unconscious tendency is to drag out the time on a contract that is paid by the hour. Of course, on the chromatograph computer system this was a lump-sum type and it was not a matter here of milking the budget. Rather, it was the completion on time to provide that facility to the analytical laboratory chemists.

Also in retrospect, we can say that the computer team must have a very early contact with the instrumentation

engineers. An experienced computer hardware man will provide an extremely valuable liaison in making certain that the choice of sensors, their installation, noise, signal level and characteristic, cabling, and all of the problems involved in the physical installation are recognized early enough where the answers are available at a point in project time that errors are avoided. This leads into working with the applicable equipment suppliers and we found ourselves on that firing line early and often. We had to visit factories, inspect performances and work very closely with these vendors so that the normal course with the contractor's and Geigy's own engineers, also interfacing with the suppliers, was worthwhile and yielded the necessary answers.

To most fully utilize the complete facilities we had at the research institute, we planned to run some of the contractual acceptance tests there. Because of the plant delays, instrumentation was not available. We had the space and the equipment, so we negotiated to demonstrate the initial acceptance phase there. We point out that this aspect is one of the most important in insuring a successful system in time. This has been recognized also by the Instrument Society of America and they have a current project in subcommittee working on a recommended practice covering computer system factory tests. In addition, we would recommend that equal emphasis be given in the pre-contract time to formulating a mutually fair and reasonable on-site test, also. Do not try to achieve this after the contract has been signed and it was omitted. There is nothing quite as strong as an unsigned contract for bargaining purposes. To paraphrase, the roadway to unsuccessful and unhappy computer projects is paved with good intentions that never were brought up for discussion!

### Implementation at Delivery

As mentioned, the research institute concept was to enable us to profitably use the time in getting as much done as possible before the plant site was ready. This entailed programming, debugging, development, checking process chromatographs and setting into operation lab GLC's. Having the time ... and luck ... to accomplish this also meant that we had a natural training site for all plant personnel working with the computer. To provide a dynamic environmental situation where, for example, inputs and outputs could be changed throughout their expected ranges, we specified and purchased signal simulators for analog inputs, digital inputs, digital outputs and pulse inputs. This enabled us to check programming ramifications for undesirable interactions. Troubleshooting and correcting in this fashion and to this degree of completeness meant that we identified many of the possible problem sources. The, when we moved to site, we had a handle on these and could readily track down new, other and/or different symptoms causing computer system failures.

The heavy dependence upon lab analyzers dictated that we obtain some "hands on" experience with the GLC's actually purchased. We received some of these at an early enough date to have them set up at the institute and gain some operating experience with them. The analytical chemists also profitably used this facility and time to develop, debug and refine their methods associated with analyzers working with the computer. Figure 8 shows these hooked up to the computer.

With the process chromatographs, we received all 15 of them at the temporary computer center and were able to check and test them, also. Many errors were found, in addition to damages suffered in transporta-



Figure 8. Lab GLC's Installed and Connected



Figure 9. Process Chromatograph Being Tested



Figure 10. Analog Input Signal Simulator

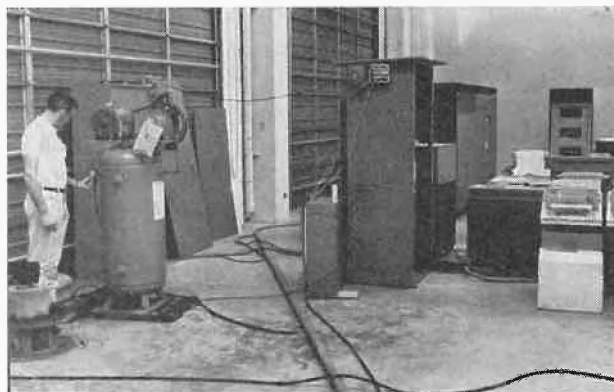


Figure 11. Digital Input/Output Simulator

tion. Our findings were given to the engineering contractor for him to handle these with the vendor. During this time the plant maintenance group assigned their instrument technicians to work with our man and learn together about the devices and how they interfaced with the computers. Figure 9 shows a process chromatograph being checked out.

To compensate for the fact no plant instruments were available as input devices, we specified and purchased signal simulators to provide the facility of having such signals and being able to change their ranges. Figures 10 and 11 show respectively the analog input simulator and the digital input/output simulator. With this array, we could introduce (and change) an input signal, check the computer software handling of this, change parameters, monitor alarms, check computer control action, etc.

As stated, the initial phase of the on-site acceptance tests was done at the institute. In scope, this was to demonstrate that the basic chromatograph software package and the applicable hardware interface units worked together in a trouble-free manner. This was critical from a scheduling aspect because of the parallel work that had to be done by the analytical chemists. Their help and cooperation went a long way in defining problems and resolving these. The next phase of this acceptance test was to demonstrate the remaining features of the software package that, from a scheduling standpoint, had not been available during the previous first phase. This second phase was also to be conducted at the institute. However, because of the aforementioned changes in the consultant's personnel we lost the continuity of effort and had to wait until another person joined us. This resulted in a delay, thereby causing a postponement in the second phase testing. It finally was done after the systems had been moved to the computer room at the plant site.

#### Installation on Site

The computer team had been pressing all along that the systems not be moved until all of physical work on site and in the computer room had been finished. This

meant that all of the plant cable runs were to have been pulled to the junction boxes, then in trenches under the control room floor, then under the false floor in the computer room. Here, they would be dressed and prepared for tagging each individual lead, so that when the time came to connect them to the computer terminals, it would be a relatively easy matter for the electrical technician to refer to his wire lists, find the corresponding lead and make the connection. We found here that all of the many hours of thought and preparation of comprehensive documentation paid for itself over and over. The physical hooking up at this stage went quickly, smoothly and correctly.

Because of the time and space we had at the institute for working with the machines, our final choice as to configuration was the optimum and the installation in the computer room went in with no trouble at all.

The reloading of the programs, retesting of same and using the simulators to reestablish the same levels of operation and confidence we had at the institute all took up the next immediate period after the move to the plant site. Figure 12 shows what an earlier estimate schedule looked like for this period in question. Actually, considering the number of signals, the other plant start-up problems and the labor problems encountered, this plan was realized reasonably within the timing foreseen.

The previous debugging and testing did, indeed, accomplish their goals of identifying both hardware and software problems so that when we got to site new problems could be identified quickly and easily. This was accomplished and the new problems were all the more clearly recognized. Specifically, the biggest one was with the consultant's software package for the process gas chromatographs. In part, this in turn came as a result of their key programmer in this area leaving the company and the need for a new man to take over and carry on. Another was with changes in hardware that were not documented promptly and correctly. This whole area of documentation is worth a separate talk. In brief, however, the only permanent guideposts for any project are the documents generated. It must be the complete responsibility of the project manager to encourage, ca-

jole and stimulate the involved people to write down what they do. Then, he must take a sledge hammer approach and strictly enforce the rule that all changes be documented as part of the job files. Without saying, this applies for software as well as hardware. From the first day the computer is turned on, a permanent log book is chained to some convenient surface and, practically but exaggeratedly speaking, under pain of some fate worse than death every one who makes any change whatsoever must note this in the log book. It can reduce strong men to simpering fools to try and track down some computer malfunction caused by something that someone *did*, but that they *did not* document. The computer project documentation is the guideposts to going ahead into the future with planned expansions. It is the compass without which you cannot get to where you want to go because you do not know where you were.

After the move to site, in addition to the mentioned software problems that cropped up, we also met some unexpected hardware and instrumentation problems that the checking of the computer revealed. For example, it was found that when we tried to close the first loop the associated analog controller on the board had been furnished and installed with no stepping motor that was to be driven by a controlled output signal from the computer. Another installation problem was uncovered when the computer was called upon to scan some reactor temperature profiles. The computer-logged values were quite different from those recorded on strip chart recorders. Subsequent checking showed the thermocouple sensors going to the computer had not been installed properly and had to be changed.

## Conclusions

The conclusions to be drawn have been mentioned already as part of the foregoing text. To summarize, we concluded that:

- A strong computer project team is a must. Their quality is essential and it is better, for any task, to have—for example—one \$ 20000 per year man than it is to have two \$ 10000 men.
- The team must be an integral part of the discussion groups right from the very beginning of the project so that later costly errors and duplications can be avoided.
- The team must have on it the various skills represented by the scope and goal of the particular project. In our case, we had a process that was very heavily dependent upon analysis instrumentation. Therefore, an integral team member was a person having this background and experience.
- Project goals must be defined at the very beginning to serve as a yardstick by which project and individual performances can be measured.
- Tasks must be broken down to their smallest unit and must be kept simple so that management of them is a routine and easy job.

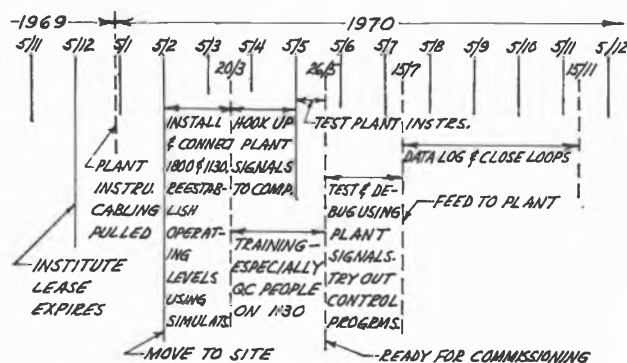


Figure 12. On-site Installation Completion Schedule

- The conclusion of the project is represented by the documentation and the success of the latter stages squarely reflects the thought and effort put into this all-important aspect.
- The overall control of such an endeavor must be central with the one man who serves as the focal liaison for the computer project team and who has the responsibility to steer the project through the often rough waters of the job duration. This is the project manager. His art is seen in his ability to work together with all parties concerned, delegate responsibilities and then enforce their reasonable attainment. He must be a negotiator (horse trader) par excellence with the intuitive ability to know when to give and when to press for an advantage.
- Each company must develop that degree of dispassionate objectivity to be able to evaluate their own in-house capabilities and, thereby, know when they must call in outside help.

In a lighter vein, we recommend that the team

- start out with established goals
- keep it defineably simple
- keep it discrete
- use past experiences as a guide not as a rule

- commit to continuing education
- keep the project dynamic and, good luck!

### References

1. Computer Systems Houses Continue to Thrive, Multiply, *Control Eng.* 1970 (January) 65–70.
2. Computer Control Systems—Make or Buy? by Dr. R.S.DAVIS and D.J.FRAADE, *Instrument Practice* 1968 (April) 323–7.
3. *The Systems Contractors Valuable Professional or Unnecessary Middleman?* by D.J.FRAADE, M.T.TAYYABKAHN and C.E. WATSON, paper presented at the Fourth Annual Conference on the Use of Digital Computers in Process Control held at Louisiana State University, Baton Rouge (Louisiana), February, 1969.
4. Should You Use a Consultant? by D.J.FRAADE, *Research/Development* 1970 (April) 38–40.
5. *Gestation of a Digital Process Control System*, by CHARLES H. MARKS, The Foxboro Company, Foxboro (Massachusetts).
6. What Went Wrong? by T.M.NOURSE, *Instruments & Control Systems* 33, p. 75, 76.
7. New Trends in Handling Computer-Control Projects, by P. A. AST, JOHN C. CUGINI and Dr. R. S. DAVIS, *Chem. Eng.* 1969 (July) 129–32.
8. Spotlight on 'System' ... What It Really Is, *Package Eng.* 1968 (November) 69–75.
9. 10 Years After—A Word to the Wise, by D.J.FRAADE, *Instrument Practice* 1969 (July) 504–7.
10. Computer Control—Why, How, Where, a special report on digital computers in industry, *Control Eng.* 13 (September, 1966) 9, 84–142.
11. Curing Hardware and Software Headaches—A Process Computer Goes On Line, by A.HAALMAN, *Instrumentation Technol.* 1969 (August) 55–61.

## 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

## Konformationsanalyse von Pyranosen mit $^{13}\text{C}$ -Resonanz\*

### Summary

The utility of  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy as a tool for conformational analysis in carbohydrate chemistry is described. The  $^{13}\text{C}$  atoms of axially oriented methoxy groups of methylglycosides absorb 1.5 to 2 ppm towards higher field than the equatorially oriented anomeric methoxy carbons. According to this rule in solution the methyl-D-arabinopyranosides should be present predominantly in the  $1\text{C}$ -conformation.

Bei der Konformationsanalyse von Kohlenhydraten hat die Protonenresonanz wesentliche Beiträge geleistet<sup>1–3</sup>. Die Anwendung der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz zur Lösung von Konformationsfragen ist kürzlich beschrieben worden<sup>4–7</sup>. Zur Unterscheidung von Anomerenpaaren eignet

sich am besten das Signal von C-Atom 1 einer Pyranose, da dieses von allen übrigen Pyranose-C-Atomen charakteristisch abgesetzt bei tiefstem Feld erscheint. In den meisten Fällen liegen die Resonanzen anomerer C-Atome mit axialen OH-Gruppen um 4 ppm bei höherem Feld als die mit äquatorialen<sup>5, 6</sup>.

Diese Regel wird jedoch im Fall von D-Mannose (IV), D-Lyxose (VI) und D-Ribose (VII) durchbrochen (vgl. Tabelle 1). Da die Anomeren  $\alpha$ -D-Lyxose,  $\alpha$ -D-Ribose und  $\beta$ -D-Ribose in Lösung als C1- und 1C-Konformere nebeneinander vorliegen, könnten die außergewöhnlich geringen Differenzen von  $\delta\text{C-}1_\alpha$  minus  $\delta\text{C-}1_\beta$  der Zucker VI und VII erklärt werden, dies trifft jedoch nicht für D-Mannose (IV) zu. In Lösung liegen beide Anomere von IV in der C1-Konformation vor<sup>3, 8</sup> (vgl. Abbildung). Die  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung des anomeren Kohlenstoffatoms 1 wird daher außer durch induktive Substi-

\* Eingegangen am 26. März 1971. 8. Mitteilung über PFT- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie. 7. Mitteilung, E. BREITMAIER, G. JUNG und W. VOELTER, *Angew. Chem.*, im Druck.

<sup>1</sup> R. U. LEMIEUX, R. K. KULLNIG, H. J. BERNSTEIN und W. G. SCHNEIDER, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 1005.

<sup>2</sup> R. U. LEMIEUX und J. D. STEVENS, *Can. J. Chem.* 44 (1966) 249.

<sup>3</sup> S. J. ANGYAL, *Angew. Chem.* 81 (1969) 172.

<sup>4</sup> D. K. DALLING und D. M. GRANT, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 6612.

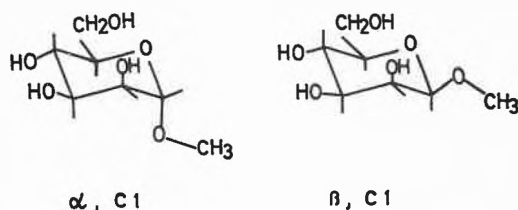
<sup>5</sup> D. E. DORMAN und J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1355.

<sup>6</sup> A. S. PERLIN, B. CASU und H. J. KOCH, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 2596.

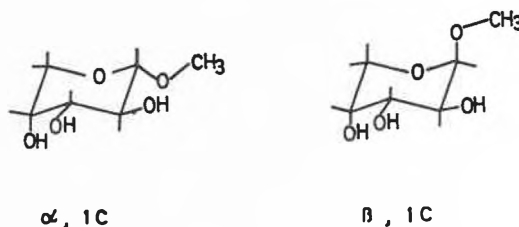
<sup>7</sup> E. BREITMAIER, W. VOELTER, G. JUNG und C. TÄNZER, *Chem. Ber.*, im Druck.

<sup>8</sup> M. RUDRUM und D. F. SHAW, *Chem. Soc.* 1965, 52.





D - Mannose



D - Arabinose

Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungsdifferenzen von anomeren C-Atomen bei Pyranosen bzw. Methylgruppen von Methylglykosiden in ppm, bezogen auf Tetramethylsilan als Standard

| Zucker      |      | $\delta\text{C-1}_\alpha$ minus $\delta\text{C-1}_\beta$<br>von Hexosen und<br>Pentosen | $\delta\text{OCH}_3_\alpha$ minus $\delta\text{OCH}_3_\beta$<br>von Methylglykosiden |
|-------------|------|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| D-Allose    | I    | —                                                                                       | (+ 0,7) <sup>b</sup>                                                                 |
| D-Galaktose | II   | + 4,2 <sup>a</sup> (+ 4,3) <sup>b</sup>                                                 | + 1,7                                                                                |
| D-Glucose   | III  | + 3,9 <sup>a</sup> (+ 3,8) <sup>b</sup>                                                 | + 2,0                                                                                |
| D-Mannose   | IV   | — 0,6 <sup>a</sup> (— 0,5) <sup>b</sup>                                                 | + 1,5                                                                                |
| L-Arabinose | V    | — 4,1 <sup>a</sup> (— 4,2) <sup>b</sup>                                                 | —                                                                                    |
| D-Arabinose | Va   |                                                                                         | — 1,85                                                                               |
| D-Lyxose    | VI   | 0 <sup>a</sup> (0) <sup>b</sup>                                                         | —                                                                                    |
| D-Ribose    | VII  | — 0,5 <sup>a</sup>                                                                      | —                                                                                    |
| D-Xylose    | VIII | + 4,5 <sup>a</sup> (+ 4,5) <sup>b</sup>                                                 | + 1,9                                                                                |

<sup>a</sup> vgl. <sup>6</sup>, <sup>b</sup> vgl. <sup>5</sup>

tuenteneffekte an C1 und solchen benachbarter Atomgruppen auch stark durch sterische Effekte beeinflusst<sup>9</sup>.

Erwartungsgemäß sollten die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der Methoxysignale von Methylglykosiden durch sterische und induktive Effekte des Pyranoserings weniger be-

einflusst werden als die anomeren C1-Atome, da die Methylgruppen durch eine Ätherbrücke vom Ring getrennt sind. Daher synthetisierten wir die anomeren Paare von Methylglykosiden der Zucker II<sup>10</sup>, III<sup>10</sup>, IV<sup>11</sup>, V<sup>12</sup> und VIII<sup>10</sup>. Die  $^{13}\text{C}$ -Signale der axial orientierten Methoxygruppen absorbieren stets bei höherem Feld als die der äquatorial orientierten (vgl. Tabelle 1). Die Werte von  $\delta\text{O-CH}_3_\alpha$  minus  $\delta\text{O-CH}_3_\beta$  liegen in dem eng begrenzten absoluten Bereich von 1,5 bis 2 ppm. Somit kann die Konformation einer Pyranose eindeutiger an der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzlage der Methoxygruppe des Methylglykosids erkannt werden als an der Signallage des anomeren C1-Atoms. Nach dieser Regel müßten die Methyl- $\alpha$ -D-arabinopyranoside (Va) in Lösung in der 1C-Konformation vorliegen, da das Signal von  $\text{O-CH}_3$  des  $\alpha$ -Anomeren bei tieferem Feld erscheint als das des  $\beta$ -Anomeren (vgl. Abbildung).

W. VOELTER, E. BREITMAIER, R. PRICE und G. JUNG  
Chemisches Institut der Universität D-74 Tübingen,  
Wilhelmstraße 33

<sup>10</sup> E. FISCHER, *Chem. Ber.* 28 (1895) 1145.

<sup>11</sup> E. FISCHER und L. BEENSCH, *Chem. Ber.* 29 (1896) 2927.

<sup>12</sup> C. S. HUDSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 47 (1925) 265.

<sup>9</sup> J. D. ROBERTS, F. J. WEIGERT, J. I. KROSCWITZ und H. J. REICH, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1338.

## Versamlungsberichte

### Chemisches Kolloquium in Zürich

9. Juni 1970

Prof. Dr. CHARLES R. ENGEL (Laval-Universität, Québec, Québec, Canada), *Die Cyclo- $\gamma$ -cyanoäthylierung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen*

In Übereinstimmung mit theoretischen Erwägungen und der erwiesenen Ladungsverteilung in aus Protonenabspaltung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen gebildeten Anionen – bei denen unter den Kohlenstoffatomen dasjenige in der  $\alpha$ -Stellung die stärkste negative Ladung besitzt<sup>1</sup> –, schienen zahlreiche experimentelle Befunde zu beweisen, daß sich allgemein Elektrophile in basischem Milieu an die  $\alpha$ -Stellung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen anlagern<sup>2</sup>. So werden  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone in  $\alpha$ -Stellung alkyliert, und so schien

sich in Michael-Additionen und Cyanoäthylierungen, bei denen das Anion aus einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung gebildet wird, der elektrophile Reaktionsteilnehmer ebenfalls an das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Anions anzugliedern.

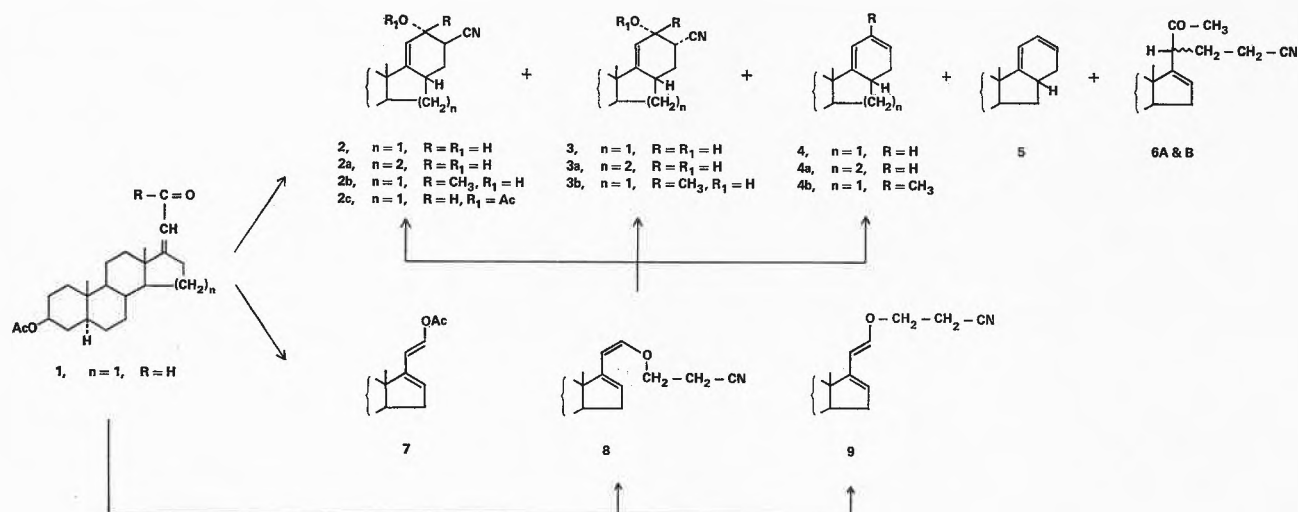
Nun sollte aber unter bestimmten Gegebenheiten (z. B. bei sterischer Hinderung an der  $\alpha$ -Stellung) eine Anlagerung an das ebenfalls negativ geladene  $\gamma$ -Kohlenstoffatom des Anions nicht ausgeschlossen sein. In der Tat konnten wir auch zeigen, daß die Cyanoäthylierung<sup>3</sup> eines konjugierten Steroidaldehyds, des 3 $\beta$ -Acetoxy-5 $\alpha$ -pregn-17-en-21-als (1), in hoher Ausbeute zu den zyklisierten  $\gamma$ -Anlagerungsprodukten 2 bis 5 führt, unter Ausschluß der Bildung jeglichen  $\alpha$ -Additionsproduktes<sup>4</sup>. Die

<sup>3</sup> Mit tertiärem Natriumamylat in Benzol – unseren «Standardbedingungen» – oder mit Kaliumhydroxyd in wässrigem tertiärem Butylalkohol.

<sup>4</sup> a) CH. R. ENGEL und J. LESSARD, *Abstracts of Communications, 2nd International Symposium on the Chemistry of Natural Products, Prag, 1962*, S. 34; b) CH. R. ENGEL und J. LESSARD, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 638; c) CH. R. ENGEL und J. LESSARD, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 2819.

<sup>1</sup> Vgl. u. a. J. WARKENTIN und L. K. M. LAM, *Can. J. Chem.* 42 (1964) 1676.

<sup>2</sup> Für Literaturzitate wird auf den in Fußnote 4c angeführten Artikel verwiesen.



$\alpha'$ -Nitril-Allylalkohole 2 und 3 stellen die Hauptprodukte dar. Käme nun diesem ersten Beispiel einer Cyclo- $\gamma$ -cyanoäthylierung eine nennenswerte Allgemeingültigkeit zu, sollte es im besonderen möglich sein, vorauszu sehen, unter welchen Bedingungen eine  $\alpha$ -Addition, unter welchen eine  $\gamma$ -Addition zu erwarten wäre, so könnte die Reaktion eine gewisse Bedeutung für die Synthese polynuklearer polyfunktioneller Verbindungen erlangen, zumal die im neuen Ringe gebildeten Hydroxyl- und Nitrilfunktionen eine Reihe weiterer synthetischer Umwandlungen zuließen. Eng verbunden mit der Ermöglichung der Voraussage der Orientierung der Cyanoäthylierung ist die Frage nach dem Mechanismus der anscheinend atypischen Anlagerung.

Um gleichzeitig zur Prüfung eines allfälligen allgemeinen synthetischen Wertes der Cyclo- $\gamma$ -cyanoäthylierung beizutragen und den möglichen Einfluß der Größe des die Äthenalfunktion tragenden Ringes auf die Orientierung der Anlagerung zu untersuchen, unterzogen wir den D-Homo-Steroidaldehyd 1a unter «Standardbedingungen»<sup>3</sup> der Reaktion mit Acrylnitril und erhielten wiederum ausschließlich zyklisierte  $\gamma$ -Cyanoäthylierungsprodukte, in der Hauptsache die Verbindungen 2a, 3a und 4a, begleitet von kleinen Mengen von Produkten des Typus 2a und 3a, die überdies eine Sauerstoff-Cyanoäthylierung erfahren hatten<sup>5</sup>. Desgleichen ergab die Cyanoäthylierung des Dekalin-Analogen der Aldehyde 1 und 1a, des *trans*-1-Dekalydenäthanal, hauptsächlich (aber nicht ausschließlich) zyklisierte  $\gamma$ -Anlagerungsprodukte<sup>5a</sup>. Schließlich cyanoäthylierten wir das zum Steroidaldehyd 1 homologe Keton 1b und erhielten wiederum zyklisierte  $\gamma$ -Additionsprodukte (den Alkohol 3b, den entsprechenden 21-epimeren Alkohol und das Dien-Nitril 4b), wobei aber diesmal die Hauptprodukte der Reaktion (etwa zwei Drittel der cyanoäthylierten Derivate) zwei 20-epimere  $\alpha$ -Monoadditionsprodukte (6A und 6B) darstellten<sup>5a, 6</sup>. Während also der Cyclo- $\gamma$ -cyanoäthylierung von Aldehyden des Typus 1 Allgemeingültigkeit zuzukommen scheint – ohne wesentlichen Einfluß der Größe des die Äthenalfunktion tragenden Ringes auf die Orientierung der Anlagerung – und während auch die Möglichkeit der Ausdehnung der Reaktion auf analoge Ketone aufgezeigt werden konnte<sup>7</sup>, scheint bei diesen jedoch eine  $\alpha$ -Addition bevorzugt.

Die Annahme, daß die  $\gamma$ -Orientierung der Cyclo- $\gamma$ -cyanoäthylierung auf einem Gleichgewichte zwischen Ausgangsprodukten und  $\alpha$ - und  $\gamma$ -cyanoäthylierten Derivaten beruhen könnte, in dem – zum Unterschied von den  $\alpha$ -cyanoäthylierten Produkten – die  $\gamma$ -Anlagerungsaddukte im Reaktionsmilieu zu thermodynamisch stabilen Verbindungen zyklisierten, ließ sich experimentell ausschließen, da eine Variation der Reaktionsdauer der Cyanoäthylierung des Ketons 1b nicht zu einer Änderung des Verhältnisses der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -cyanoäthylierten Produkte führte<sup>6, 8</sup>. Desgleichen konnten wir zeigen, daß eine Dien-Anlagerung des Acrylnitrils an eine Enolform der Carbonylverbindungen als Mechanismus nicht in Frage kommt, da zwar das Enolacetat 7 des Aldehyds 1 mit Acrylnitril in Gegenwart von Hydroquinon fast quantitativ zum Acetat 2c des Hydroxynitrils 2 führt, dabei aber nicht das Acetat des 16<sup>2</sup>-epimeren Hydroxynitrils 3 gebildet wird<sup>9</sup>, das bei der direkten Cyanoäthylierung des freien Aldehyds in beträchtlichen Mengen entsteht<sup>4</sup> und dessen Bildung unmöglich durch Epimerisierung des stabileren Hydroxynitrils 2 erklärt werden kann<sup>10</sup>. Die «atypische»  $\gamma$ -Orientierung der Reaktion kann auch nicht von einer atypischen Ladungsverteilung im Anion herrühren, da der Aldehyd 1 ausschließlich in  $\alpha$ -Stellung methyliert wird<sup>5a, 6</sup>, noch kann sie durch sterische Hinderung der  $\alpha$ -Stellung bedingt sein, da die Reaktion des Aldehyds 1 mit dem voluminösen Isopropyljodid einzig zu  $\alpha$ -alkylierten Produkten führt<sup>5a, 6</sup>.

Der Vergleich der Orientierung der Cyanoäthylierung transoider konjugierter Ketone – die ausschließlich in  $\alpha$ -Stellung reagieren – mit derjenigen der Reaktion von Verbindungen, die zu einer Cyclo- $\gamma$ -cyanoäthylierung neigen, scheint nun aber auf die Möglichkeit hinzuweisen, daß für die  $\gamma$ -Cycloaddition die Disposition der vier an der Reaktion beteiligten Kohlenstoffatome der Carbonylverbindung zu einer cisoiden Anordnung von Bedeutung sein könnte. Die Cyclo- $\gamma$ -cyanoäthylierung ließe sich dann durch die Annahme erklären, daß die reversible Addition zuerst am negativsten Zentrum des Anions, dem Sauerstoffatom, erfolgte und daß hierauf bei einer günstigen sterischen Situation eine Übertragung des

<sup>5</sup> a) CH. R. ENGEL, J. LESSARD, L. RUEST und S. BORY, *Abstracts of Communications, 5th International Symposium on the Chemistry of Natural Products*, London, 1968, S. 359; b) CH. R. ENGEL und L. RUEST, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 3136.

<sup>6</sup> CH. R. ENGEL, V. S. SALVI und L. RUEST, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 3425.

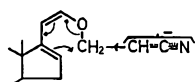
<sup>7</sup> Vgl. auch J. CHABALIER, O. COVERT, M. L. BOUGUERRA und J. WIEMANN, *C. R. Acad. Sci.* 264 (1967) 1186.

<sup>8</sup> Unter den Reaktionsbedingungen werden die  $\alpha$ -cyanoäthylierten Produkte des Ketons 1b auch nicht in  $\gamma$ -cyanoäthylierte Produkte übergeführt und bei der Cyanoäthylierung des Aldehyds 1 entsteht kein  $\alpha$ -cyanoäthyliertes Produkt vor einem  $\gamma$ -cyanoäthylierten Derivat.

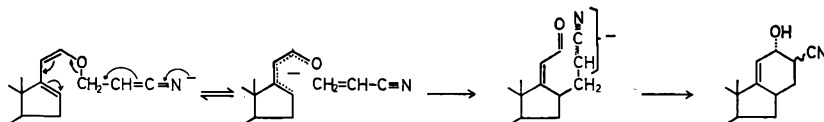
<sup>9</sup> S. BORY und CH. R. ENGEL, *Bull. Soc. Chim. France* 1970, 3043.

<sup>10</sup> Wir konnten im Gegenteil zeigen, daß im alkalischen Milieu Hydroxynitrile vom Typus 3 (mit axialer Nitrilgruppe) zu Hydroxynitrilen vom Typus 2 (mit äquatorialer Nitrilgruppe) epimerisieren<sup>4c</sup>.





Schema I



Schema II

anionischen Äthyl-nitrilrestes vom Sauerstoff auf das «benachbarte»  $\gamma$ -Kohlenstoffatom einträte, entweder – gefördert durch die negative Ladung der wandernden Gruppe – in konzentrierter Reaktion (vgl. Schema I) oder in zweistufiger Folge (vgl. Schema II), wobei in diesem Falle das in unmittelbarer Nähe vom  $\gamma$ -Kohlenstoffatom freigesetzte Acrylnitril von diesem abgefangen würde, bevor es durch die Lösungsmittelschale zum negativeren, aber entfernteren  $\alpha$ -Kohlenstoffatom gelangen könnte oder bevor das Anion in der Lage wäre, eine für eine  $\alpha$ -Addition günstige sterische Anordnung anzunehmen. Wir haben nun die beiden isomeren Nitril-Enoläther 8 und 9 hergestellt und konnten zeigen, daß sich das *cis*-Derivat (8) in der Tat mit tertiärem Natriumamylat (aber nicht in neutralem Milieu) gut in die Hauptprodukte 2, 3 und 4 der Cyanoäthylierung des freien Aldehyds 1 umsetzen ließ, im Gegensatz zum *trans*-Derivat 9. Hiemit gewinnt der «Übertragungsmechanismus» eine wertvolle Stütze.

Im übrigen stellen unsere Versuche die Allgemeingültigkeit der Moscovitzschen Dien-Regel in Frage, die das Zeichen des Cotton-Effektes eines nicht-planaren Homodiens mit dessen Helizität verbindet<sup>11</sup>. Wir kamen nämlich auf Grund sowohl chemischer<sup>4c, 5, 6, 9</sup> wie auch spektroskopischer (hauptsächlich protonenresonanz-spektroskopischer)<sup>4c, 5b, 6</sup> Befunde zum Schluß, daß den Dien-Nitrilen 4, 4b und 5 in Stellung 16 eine dieser Regel widersprechende Konfiguration zukommt, was kürzlich von AHMED und POLLARD (National Research Council of Canada) durch eine kristallographische Röntgenanalyse eines von uns hergestellten Bromderivats des Diens 4 bestätigt wurde. Da im Falle des Diens 4a der *D*-Homo-Reihe unsere Konfigurationszuteilung mit der Dien-Regel im Einklang steht, wäre es denkbar, daß die aufgezeigten Ausnahmen zu dieser Regel mit der Natur des mit dem Homodiensystem verknüpften Ringes im Zusammenhang stehen könnten<sup>12</sup>.

<sup>11</sup> A. MOSCOWITZ, E. CHARNEY, U. WEISS und H. ZIFFER, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 4661.

<sup>12</sup> Die Einflußnahme von Substituenten des Diensystems auf das Zeichen seines Cotton-Effektes würde plausibel, wenn man, wie kürzlich BURGSTALLER *et al.*<sup>13</sup>, annähme, daß die optische Aktivität in der Hauptsache nicht durch die dem Diensystem inhärente Chiralität, sondern durch induzierte Einflüsse hervorgerufen würde, wobei aber die von BURGSTALLER vorgeschlagene «axiale Allyl-Regel» ebenso wenig wie die ursprüngliche Dien-Regel die von uns beobachteten Ausnahmen erklären könnte.

<sup>13</sup> A. W. BURGSTALLER und R. C. BARKHURST, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 7601. Herrn Prof. Dr. BURGSTALLER sei bestens für die freundliche Übersendung seines Manuskripts vor dessen Veröffentlichung gedankt.

Autoreferat

## Société Vaudoise de Sciences Naturelles, Section de Chimie, Lausanne

4. November 1970

MANFRED SCHLOSSER (Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg), *Mechanismus und Stereochemie der Wittig-Reaktion mit «reaktiven» Yliden*

Die Carbonyl-Olefinierung mittels Phosphor-Yliden (Wittig-Reaktion) zeichnet sich durch eine einzigartige Kombination präparativer Vorzüge aus: ungewöhnlich milde Reaktionsbedingungen, außerordentliche Variationsfähigkeit des Synthesprinzips und vollkommene strukturelle Spezifität. Darüber hinaus läßt sich neuerdings auch die Stereochemie der Olefinbildung innerhalb weiter Grenzen beherrschen.

Mechanistische Untersuchungen zeigten, daß es für den Reaktionsverlauf sehr wichtig ist, ob lösliche Lithiumsalze im Reaktionsmedium zugegen sind oder nicht. Lithiumsalze entstehen zwangsläufig, wenn man das Ylid in ätherischer Suspension durch Einwirkung lithiumorganischer Reagenzien (z.B. Phenyllithium) auf ein Alkyltriphenylphosphoniumhalogenid herstellt. Dagegen lassen sich vollkommen salzfreie Ylid-Lösungen bereiten, wenn man das Phosphonium-Salz mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak behandelt, das Ammoniak durch ein organisches Lösungsmittel (z.B. Toluol oder Tetrahydrofuran) ersetzt und von dem unlöslichen Natriumbromid abfiltriert.

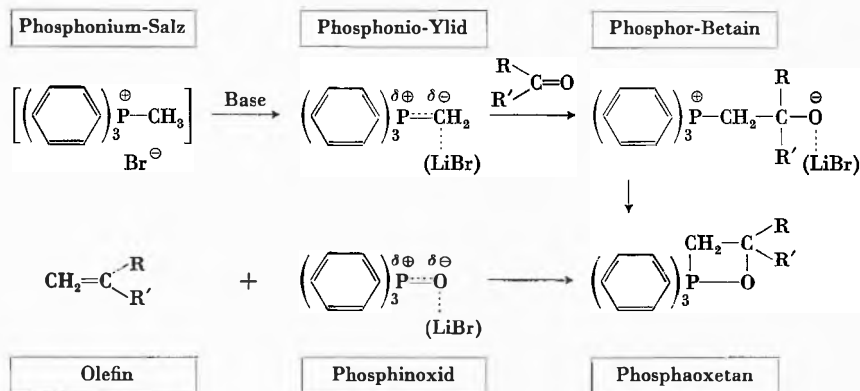
Die Lithiumsalze greifen in das Reaktionsgeschehen durch Assoziat-Bildung ein. Ausschlaggebend ist dabei ihre Vereinigung mit dem Phosphor-Betain, dem aus Ylid und Carbonylverbindung entstandenen, zwitterionischen Addukt. Dessen Fähigkeit zur Ausbildung des Phosphaoxetans durch Ringschluß wird dramatisch herabgesetzt; der Weg zum Olefin ist damit blockiert. Um die Wittig-Reaktion dennoch zu Ende zu führen, muß nun entweder längere Zeit erhitzt (häufig bis 100°) oder das Lithiumsalz durch Zusatz einer anderen Lewis-Base (z.B. Kalium-*t*-butanolat, Tetramethyl-äthylendiamin oder Wasser) vom Betain abgelöst werden. Im salzfreien Milieu entsteht hingegen das Olefin bereits bei –30° oder bei noch tieferer Temperatur.

Die Gegenwart oder Abwesenheit löslicher Lithiumsalze entscheidet nicht nur über die Geschwindigkeiten der Betain- und Olefin-Bildung, sondern auch über deren stereochemischen Verlauf<sup>1</sup> (vgl. Tabelle I). Die beobachtete *erythro*-Stereo Selektivität der Betain-Bildung bei kinetischer Steuerung in salzfreiem Medium erlaubt die gezielte Darstellung von *cis*-Olefinen. Die resultierenden *cis-trans*-Verhältnisse liegen zwischen 85 : 15 und 95 : 15 für Olefine des Typs  $R-CH=CH-CH_3$  und erreichen meist 95 : 5 bei Olefinen des Typs  $R-CH=CH-CH_2CH_2R$ .

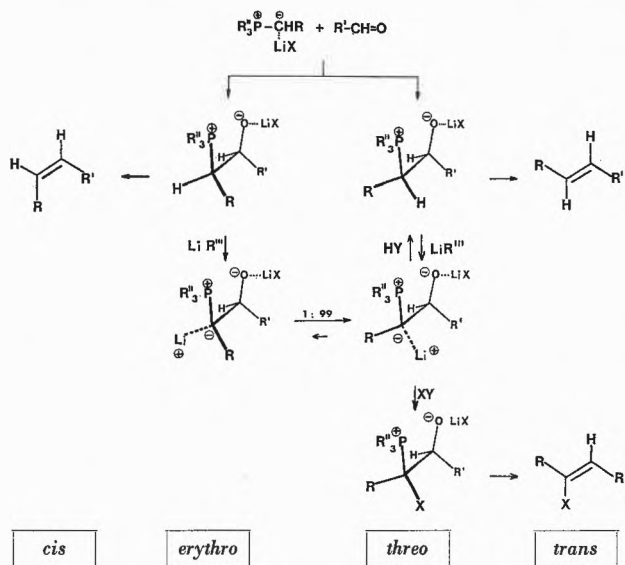
Tabelle I. Einfluß von Lithiumsalzen auf den Ablauf der Carbonyl-Olefinierung bei Umsetzung eines Triphenylphosphonio-alkylids ( $R = \text{Alkyl}$ ) mit einem Aldehyd

$$\left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_3\text{P}^+\text{CH}^-\text{R} + \text{R}'\text{CH}=\text{O} \rightarrow \left(\text{C}_6\text{H}_5\right)_3\text{PO} + \text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$$

| Ylid            | Geschwindigkeit der Olefinbildung | Reversibilität der Betain-Bildung | Stereochemie der Betain-Bildung kinetisch gesteuert | thermodynamisch gesteuert         |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------|
| salzfrei        | rasch                             | gering                            | <i>erythro</i>                                      | <i>erythro</i> + <i>threo</i> (?) |
| mit Lithiumsalz | langsam                           | groß                              | <i>erythro</i> + <i>threo</i>                       | <i>threo</i>                      |



Die Gleichgewichtseinstellung der diastereomeren Betaine in Gegenwart von Lithiumsalzen bietet einen selektiven Zugang zu *trans*-Olefinen (häufig *cis* : *trans* = 1 : 99). Bequem läßt sich die Epimerisierung auf der Stufe der  $\beta$ -Oxido-Phosphor-Ylide («Betain-Ylide») bewerkstelligen, die durch Metallierung aus den Betainen entstehen und durch Reprotonierung in die – jetzt konfiguratv einheitlichen – Betaine zurückverwandelt werden können.



Anstatt das Betain-Ylid mit einer Säure HY auf die Stufe des Betains zurückzuführen, kann man es auch mit einer Fülle von elektrophilen Agenzien XY umsetzen – und zwar unter Substitution von Y (z. B. wenn XY = DCl, CH<sub>3</sub>J, FClO<sub>3</sub>, Br<sub>2</sub>) oder unter Addition an XY (z. B. wenn XY = Aldehyd, Keton, Nitril). Man erhält ein  $\alpha$ -substituiertes Betain und daraus ein entsprechend substituiertes olefinisches Reaktionsprodukt<sup>1</sup>.

Diese «Substituierende Carbonyl-Olefinierung via  $\beta$ -Oxido-Phosphor-Ylide (SCOOPY)» ist eine präparativ aussichtsreiche Variante der Wittig-Reaktion. Da die Synthese nach wie vor stereoselektiv arbeitet – die voluminösen Reste R und R', die aus dem Ylid und Aldehyd stammen, tauchen regelmäßig in *trans*-Stellung an der neugeknüpften Doppelbindung auf! –, lassen sich mit ihrer Hilfe komplizierte, tri- und tetrasubstituierte Äthylene stereo- und regio-selektiv aufbauen.

<sup>1</sup> M. SCHLOSSER, *Topics in Stereochemistry*, Vol. 5 (1970) 1.

Autoreferat

## Biochemische Vereinigung Bern

18. März 1971

M. FURLAN (Hämatologisches Zentrallabor, Inselspital Bern),  
*Protein-Katabolismus in Zellkernen*

Der enzymatische Abbau der Nukleoproteine durch Kernproteinasen von Kälberthymus wurde untersucht. Das aus Thymuszellkernen isolierte Nukleoprotein wird *in vitro* autolytisch abgebaut, wobei ein pH-Optimum von 7,8 beobachtet wurde. Diese endogene proteolytische Aktivität ließ sich durch Erhitzung der Nukleoproteinlösung auf 75° vollkommen unterdrücken. Im Gesamthomogenat der Thymuszellkerne befinden sich zwei Proteinase, die gegen Nukleoproteinsubstrat pH-Optima um 4,4 und 7,8 aufweisen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Anwesenheit der sauren Proteinase in Zellkernen durch die zytoplasmatische Verunreinigung bedingt ist, da das Cytoplasma der Thymuszellen dieselbe saure Proteinase enthält. Dagegen scheint die neutrale Proteinase ausschließlich in den Kernen lokalisiert zu sein. Die neutrale Proteinase hydrolysiert die Histonkomponenten des Nukleoproteins unterschiedlich; es wird gezeigt, daß die lysin-reichen Histone am schnellsten abgebaut werden. Nur ein geringer Anteil der neutralen proteolytischen Aktivität wird aus Zellkernen durch 0,14M NaCl extrahiert. Die folgende Behandlung mit 1M NaCl löst die neutrale Proteinase vollkommen auf. Aus dieser Chromatinlösung wurden die unlöslichen Nukleoproteine durch Verdünnung rekonstruiert. Es zeigt sich deutlich, daß sich das Enzym ähnlich verhält wie die Histone. Um zu überprüfen, ob die neutrale Proteinase ein histonähnliches Protein sei, wurde zusätzlich die saure Extraktion der Histone mit derjenigen der Proteinase aus dem Nukleoproteinkomplex verglichen. Die Befunde bestätigen, daß die neutrale Proteinase ähnlich an DNS gebunden ist wie die Histone. Der saure Extrakt des Chromatins wurde durch Gelfiltration fraktioniert, wobei ein Molekulargewicht von etwa 24000 für das Enzym ermittelt worden ist. Um eine bessere biochemische Charakterisierung zu ermöglichen, wurde die neutrale Proteinase gereinigt. Von den enzymatischen Eigenschaften ist die Substratspezifität besonders bemerkenswert. Es zeigt sich nämlich deutlich, daß das Nukleoprotein viel rascher abgebaut wird als Serumalbumin, Serumgammaglobulin und Hämoglobin. Besonders auffallend ist der Angriffswiderstand des Hämoglobins, das mit allen sauren Proteinasen am schnellsten abgebaut wird. Es wurde sogar eine Substrathemmung durch Hämoglobin nachgewiesen. Die Bedingungen für Zellkerngewinnung und Nukleoproteinherstellung mit Rücksicht auf eine mögliche autolytische Beschädigung der Proteine während des Verfahrens werden besprochen.

Autoreferat

## Chronik

**Ehrungen des Schweizerischen Vereins der Chemiker-Coloristen (svcc).** Anlässlich seiner Generalversammlung hat der svcc drei Ehrungen vorgenommen. Mit der Robert-Haller-Medaille wurde Dr. Ing. chem. J. CARBONALL, Sandoz AG, Basel, ausgezeichnet in Anerkennung seiner Arbeiten über das Färben synthetischer Fasern und deren Mischungen. Der Max-Kunz-Preis für Textilchemie wurde Dr. phil. U. KRÜGER, Unterrichtsassistent am Institut für Farbenchemie der Universität Basel, verliehen, als Auszeichnung für seine Dissertation über *Kryochrome Moleküle*, unter der Leitung von Prof. Dr. H. BALLI. Der Conrad-Preis, welcher für hervorragende Arbeiten auf dem Gebiete der Textilchemie und Textiltechnologie verliehen wird, wurde Dipl. Ing. R. H. ROSSMANN, Gauting bei München, zuerkannt in Würdigung seiner Pionierleistungen auf dem Gebiete des Webmaschinenbaues.

**Otto-Nägeli-Preis.** Der Genfer Professor für Histologie und Embryologie, CHARLES ROUILLER, ist anlässlich der Stiftungsversammlung des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung mit dem Otto-Nägeli-Preis ausgezeichnet worden. Diese bedeutendste schweizerische Auszeichnung auf dem Gebiete der medizinischen Forschung in der Höhe von 100 000 Franken wurde Professor ROUILLER in Anerkennung seiner grundlegenden Beiträge zur Feinstruktur der Zellen zugesprochen, Studien, die er besonders mit Hilfe der Elektronenmikroskopie ausgeführt hat.

**Preis für Präventivmedizin.** PD Dr. THEO KELLER von der Eidgenössischen Anstalt für das forstliche Versuchswesen, Birmensdorf, ist für seine Arbeit *Der jetzige Bleigehalt der Vegetation in der Nähe der schweizerischen Autostraßen* mit dem Preis der Gesellschaft für Präventivmedizin ausgezeichnet worden. Der Preis ist mit 2000 Franken dotiert.

**Universität Basel.** Prof. Dr. MAX BURGER, zur Zeit an der Princeton University in New Jersey tätig, wurde zum Ordinarius *ad Personam* für Biochemie und zum Forschungsgruppenleiter an der Abteilung Biochemie des Biozentrums Basel gewählt. – Auf den 1. September 1971 wurde Prof. Dr. RICHARD M. FRANKLIN, gegenwärtig am Public Health Research Institute of the City of New York tätig, zum Ordinarius *ad personam* für Virologie an der Abteilung Zellbiologie des Biozentrums und zum Forschungsgruppenleiter für Virologie ernannt.

**Universität Bern.** Prof. Dr. HENRI CARNAL wurde zum Ordinarius für Wahrscheinlichkeitstheorie und ihre Anwendung gewählt. Interimistisch wurde ihm die Leitung des Institutes

für mathematische Statistik und Versicherungslehre übertragen. – Prof. Dr. HANS E. DEBRUNNER wurde zum Ordinarius *ad personam* für Mathematik befördert.

**Kommission zur Überwachung der Radioaktivität.** Der Bundesrat hat Prof. Dr. OTTO HUBER, Direktor des Physikalischen Instituts der Universität Freiburg, zum Präsidenten der Eidgenössischen Kommission zur Überwachung der Radioaktivität gewählt. Er übernimmt die Nachfolge des kürzlich verstorbenen Prof. Dr. PAUL HUBER, Basel.

**50 Jahre Verlag Chemie.** Am 1. April 1921 wurde in Leipzig von führenden Verbänden der chemischen Wissenschaft und Industrie der Verlag Chemie gegründet. Später siedelte der Verlag nach Berlin über, wo er gegen Ende des Krieges ausgebombt wurde. 1946/47 begann ein neuer Start als Verlagsunternehmen der «Gesellschaft Deutscher Chemiker» in Weinheim/Bergstraße. Heute erscheinen im Verlag Chemie 21 wissenschaftliche Zeitschriften und rund 700 Buchtitel. Zu den Autoren gehören namhafte Wissenschaftler, darunter 10 Nobelpreisträger.

† Dr. h. c. Edouard Marcel Sandoz. In Lausanne ist Dr. EDOUARD MARCEL SANDOZ, Ehrenmitglied des Verwaltungsrates der Sandoz AG, kurz vor Vollendung seines 90. Altersjahres gestorben. Von 1923 bis 1969 gehörte der Verstorbene, ältester Sohn des Mitbegründers der Sandoz AG, dem Verwaltungsrat dieser Firma an. Gleichzeitig war er Mitglied des Verwaltungsrates der französischen Tochtergesellschaft, der er von 1941 bis 1969 als Präsident vorstand.

† Nobelpreisträger Igor Tamm. Der sowjetische Physiker IGOR TAMM ist im Alter von 75 Jahren gestorben. Er hatte maßgebenden Anteil an wichtigen Entwicklungen, die zur friedlichen Nutzung der Atomenergie führten. Zusammen mit den Wissenschaftlern PAWEŁ TSCHERENKOW und ILJA FRANK gelang ihm die Deutung des von TSCHERENKOW beobachteten und nach ihm benannten «Tscherenkow-Effektes», einer eigenartigen bläulichen Lichterscheinung bei Kernreaktionen, für die die drei Forscher 1958 zusammen mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurden.

† Nobelpreisträger T. Svedberg. Im Alter von 86 Jahren ist Prof. Dr. Dr. h. c. T. SVEDBERG, ehemals Ordinarius für physikalische Chemie an der Universität Uppsala, gestorben, der 1962 für seine Arbeiten über disperse Systeme mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde.

## Informationen

### Vorträge

**Basler Chemische Gesellschaft.** 3. Juni: Prof. Dr. H. KUHN (Max-Planck-Institut für physikalische Chemie, Göttingen), Modellbetrachtung zur Bildung selbstorganisierender chemischer Systeme.

**Berner Chemische Gesellschaft.** 18. Mai: Professor R. H. ABELES (Graduate Department of Biochemistry, Brandeis University, Waltham, Mass., USA), Studies on the mechanism of action of vitamin B<sub>12</sub>-coenzyme. – 21. Mai: Prof. Dr. A. S. DREIDING (Institut für organische Chemie der Universität Zürich), Alternanzeffekte bei der Stereospezifität von Synchronreaktionen. – 11. Juni: Prof. Dr. B. C. L. WEEDON (Queen Mary College, London), Über chemische Arbeiten aus dem Carotin-Gebiet (genaues Thema noch offen). – 18. Juni: Prof. Dr. P. ZÄHLER (Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern), Protein-Lipoid-Wechselwirkungen in Zellmembranen.

**Chemische Gesellschaft Zürich.** 19. Mai: Prof. Dr. R. H. ABELES (Department of Biochemistry, Brandeis University, Waltham, Mass., USA), The Mechanism of Action of Vitamin B<sub>12</sub>-Coenzyme (18.15 Uhr im großen Hörsaal Nr. 208 der Chemischen Institute der Universität Zürich).

**Société chimique de Genève.** 14. mai: Professor P. VON RAGUE SCHLEYER (Princeton University, Princeton, New Jersey, USA), Insights on Carbonium Ions provided by m.o. Calculations. – 4. juin: Professor H. G. VIEHE (Département de Chimie organique, Université de Louvain, Belgien), La chimie des Ynamines et Nitroacétylènes. – 11. juin: Dr. BACHMANN (Université de Genève), Titre pas encore connu. – 18. juin: Prof. Dr. E. GRANDJEAN (Institut für Hygiene und Arbeitsphysiologie der ETH, Zürich), La pollution atmosphérique.

*Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie, Lausanne.* 26 mai: Prof. Dr. R. MECHOULAM (The School of Pharmacy, Laboratory of Natural Products, The Hebrew University of Jerusalem, Israel), Recent Advances in the Chemistry of Hashish. – 2 juin: Prof. Dr. G. FODOR (West Virginia University, Morgantown), Mécanisme et stéréochimie de la réaction du bromocyanure de VON BRAUN. – 9 juin: Prof. Dr. B. C. L. WEEDON (Department of Chemistry, Queen Mary College, University of London), Stereochemistry of some Allylic Rearrangements (17 h. 30 à l'Auditoire XII, Ecole de Chimie, Lausanne).

*Photographisches Kolloquium der ETH Zürich.* 27. Mai: Dr. MAX MEIER (Ciba-Geigy Photochemie AG, Fribourg), Neue Entwickler. – 17. Juni: Dr. W. GROSSMANN (Gretag AG, Regensburg), Das Kopieren von Farbnegativen.

*Wanderausstellung Leonardo da Vinci.* Die Ausstellung Leonardo da Vinci des Technorama Schweiz ist zu sehen: vom 6. bis 28. Mai in Zürich im neuen Maschinenlabor II der ETH; vom 20. August bis 14. September in Biel im Kongreßhaus.

*XXIV. Internationale Tagung des CEBEDEAU.* Die vom Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux (CEBEDEAU) am 26./27. Mai 1971 in Lüttich organisierte XXIV. Internationale Tagung findet gleichzeitig als 59. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion statt. Das Tagungsthema lautet: Kesselwasser-Korrosion und Korrosionsschutz. Auskunft erteilt das Sekretariat: CEBEDEAU – Journées 1971, rue A.-Stévant 2, B-4000 Lüttich (Belgien).

*Internationale Studententagung «Kosmetik und Konsument».* Zum erstenmal in diesem Rahmen findet vom 25. bis 27. Mai 1971 im Gottlieb-Duttweiler-Institut in Rüschlikon bei Zürich eine Aussprache der internationalen Fachwelt aus der Kosmetikbranche – Behörden, Hersteller, Verteiler und Verbraucher – statt. Im Einvernehmen mit dem Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel Deutschland und dem Syndicat national de la parfumerie française will das gdi-Institut während drei Tagen rund 250 Kongreßteilnehmer zur Studententagung «Kosmetik und Konsument» empfangen. Als Tagungsleiter amtiert Prof. Dr. med. GUSTAV HOPF, Leiter der Fachgruppe XI «Wissenschaft und Kosmetik» der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft. Auskunft erteilt das Gottlieb-Duttweiler-Institut, 8804 Rüschlikon.

*Chemical Transformations of Polymers.* Unter der Schirmherrschaft der IUPAC veranstaltet das Polymer Institute of the Slovak Academy of Sciences vom 22. bis 24. Juni 1971 in Bratislava (CSSR) eine internationale Konferenz mit dem Titel «Chemical Transformations of Polymers». Auskunft erteilt das Polymer Institute of the Slovak Academy of Sciences, Dubravská Cesta, Bratislava (Tschechoslowakei).

*Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker.* Im Institut Battelle in Carouge/Genf, findet am 5./6. Juni 1971 die Sommertagung der Gesellschaft Schweizerischer Mikroanalytiker statt. Für Auskunft und Anmeldung wende man sich an Dr. H. LEHNER, c/o Dr. A. Wander AG, Forschungsinstitut, 3000 Bern.

*Pro Aqua – Pro Vita 71.* Die «Pro Aqua – Pro Vita» ist nicht nur eine der ältesten Basler Fachmessen, sondern in ganz Europa wohl die älteste Fachmesse für die Wasserwirtschaft und die weitere Umwelttechnik. Sie wurde im Jahre 1958 als «Pro Aqua», Internationale Fachmesse und Fachtagungen für Wasserversorgung und Abwasserreinigung, erstmals durchgeführt und in den Jahren 1961, 1965 und 1969 in vierjährigem Turnus wiederholt. Zunächst wurde auch das Gebiet der Müllverwertung und Müllbeseitigung, dann auch die Reinhaltung der Luft in den Themenkreis einbezogen. Die nächste Veranstaltung vom 8. bis 12. Juni 1971 geht noch einen Schritt weiter: Als «Pro Aqua – Pro Vita 71», Internationale Fachmesse für Umweltschutz – Wasser, Abwasser, Müll, Luft, Lärm – will sie die von der Industrie entwickelten Möglichkeiten zur Lösung der heute so viel diskutierten, brennenden Umweltprobleme auf-

zeigen. Wie alle bisherigen Pro-Aqua-Fachmessen wird auch die diesjährige Ausstellung von internationalen Fachtagungen begleitet sein, und zwar einer Tagung über Lärmbekämpfung am 7./8. Juni, einer Tagung über Lufthygiene am 9./10. Juni und einer Tagung über Kostenstruktur und Nutzen-Kosten-Analyse in der Siedlungswasserwirtschaft am 11./12. Juni. Alle drei Tagungen sind mit Exkursionen und Demonstrationen verbunden. Das detaillierte Programm ist erschienen und kann zusammen mit den Unterlagen für die Anmeldung beim Sekretariat Pro Aqua – Pro Vita, Postfach, 4000 Basel 21, bezogen werden.

*Synthesis in Organic Chemistry.* Die Chemical Society, London, veranstaltet vom 13. bis 16. Juli 1971 in Cambridge (Großbritannien) das zweite internationale Symposium «Synthesis in Organic Chemistry». Für nähere Auskunft wende man sich an Dr. J. F. GIBSON, The Chemical Society, Burlington House, London W1V 0BN.

*5. International Conference on Organometallic Chemistry.* Vom 16. bis 21. August 1971 findet in Moskau die 5. International Conference on Organometallic Chemistry statt. Auskunft erteilt die Lindex-Handelsgesellschaft mbH & Co. KG, Rauchstraße 5, D-8 München.

*10. Internationale Chemiefasertagung.* Das Österreichische Chemiefaser-Institut veranstaltet vom 21. bis 23. September 1971 in Dornbirn die 10. Internationale Chemiefasertagung mit dem Rahmenthema: «Chemiefasern der zweiten Generation». Auskunft erteilt das Österreichische Chemiefaser-Institut, Plöblgasse 8, A-1041 Wien 4.

*7<sup>es</sup> Rencontres internationales de Chimie thérapeutique.* Diese Veranstaltung findet vom 8. bis 10. September 1971 in Villeurbanne (Frankreich) statt. Sie wird organisiert vom Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Die Adresse für Auskunft lautet: Professeur HENRI PACHECO, Service de Chimie Biologique, I.N.S.A., 20, avenue A.-Einstein, F-69 Villeurbanne (Frankreich).

*7th Meeting of the Federation of European Biochemical Societies.* Die Bulgarische Biochemische und Biophysikalische Gesellschaft veranstaltet die 7. Tagung der Federation of European Biochemical Societies vom 20. bis 25. September 1971 in Varna (Bulgarien). Auskunft: 7th FEBS Meeting, P.O. Box 1109, Sofia (Bulgarien).

*International Symposium of Research Materials for Nuclear Measurements.* Dieses Symposium findet unter der Schirmherrschaft der United States Atomic Energy Commission vom 5. bis 8. Oktober 1971 in Gatlinburg (Tennessee, USA) statt. Auskunft erteilt K. F. LAUER, Bureau Central de mesures Nucléaires, Steenweg Naar Retie, Geel (Belgien).

*Vortragstagung 1971 der DGF.* Die diesjährige Vortragstagung der Deutschen Gesellschaft für Fettwissenschaft findet vom 11. bis 15. Oktober 1971 in München statt. Auskunft erteilt die DGF-Geschäftsstelle, Diepenbrockstraße 32, D-44 Münster (Deutschland).

*Kongreß und Ausstellung «Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin».* Die Deutsche Gesellschaft für Arbeitsschutz eV führt in Zusammenarbeit mit weiteren 13 Organisationen diese Veranstaltung alle zwei Jahre durch, das nächste Mal vom 10. bis 13. November 1971 auf dem neuen Messegelände in Düsseldorf. In drei Vortragsreihen und verschiedenen Arbeitsgruppen werden sich Wissenschaftler und Praktiker sowie Experten der sozialpolitischen Bereiche mit Themen auseinandersetzen, die häufig für den Schutz der werktätigen Menschen von existentieller Bedeutung sind. Die dem Kongreß integrierte Ausstellung wird neu entwickelte und bereits bewährte, der Arbeitssicherheit und der Arbeitsmedizin dienende Produkte präsentieren. Auskunft erteilt die Düsseldorfer Messegesellschaft NOWEA, Postfach 10203, D-4 Düsseldorf 10 (Deutschland).

*CHISA 72.* Der IV. Internationale Kongreß für Chemie-Ingenieur-Wesen, Maschinenbau und Automatisierung findet vom

11. bis 15. September 1972 in Mariánské Lázně (Tschechoslowakei) statt. Auskunft erteilt: IV. Congress CHISA, Postfach 857, Praha 1 (Tschechoslowakei).

**Symposium «Decision, Design and the Computer».** Das 5. Symposium der Arbeitsgruppe «Routine-Rechenprogramme und Anwendung elektronischer Rechengänge in der Chemischen Technik» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen findet vom 12. bis 14. September 1972 in London statt. Ziel des Symposiums ist es, den Einsatz des Computers bei augenblicklichen und zukünftigen Aufgaben in der Praxis des Chemie-Ingenieur-Wesens nutzbar zu machen. Auskunft erteilt «Decision, Design and the Computer», The Institution of Chemical Engineering, 16, Belgrave Square, London S.W.1.

**Korrosions- und Bewuchsprobleme bei Metallen in Meer- und Brackwasser** ist das Thema einer nordeuropäischen Tagung, die als 60. Veranstaltung der Europäischen Föderation Korrosion (EFK) vom 22. bis 24. März 1972 in Travemünde stattfinden wird. Auskunft erteilt das Sekretariat des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh), Postfach 8209, D-4 Düsseldorf.

**Synthesis in Inorganic and Metal-organic Chemistry.** Wie in *Chimia* 24 (1970) 351 bereits angekündigt, hat Dr. K. MOEDRITZER, Research-Director bei der Monsanto Company in St. Louis (USA), die Initiative zur Schaffung einer neuen internationalen Zeitschrift mit dem Titel *Synthesis in Inorganic and Metal-organic Chemistry* ergriffen. Das Hauptziel der Zeitschrift ist es, Mitteilungen über neue Synthesen anorganischer und metallorganischer Verbindungen auf möglichst schnellem Wege zu publizieren. Das erste Heft dieser neuen Zeitschrift ist im Januar 1971 im Verlag Dekker, New York, erschienen. Als «Regional Editor» für die Schweiz fungiert Prof. Dr. H. WERNER, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich. Manuskripte für die Publikation in der neuen Zeitschrift können entweder an ihn oder an Dr. K. MOEDRITZER gesandt werden. Beide Herren stehen auch für weitere Auskünfte gerne zur Verfügung.

**Richtsätze für die Nomenklatur der anorganischen Chemie.** Der Verlag Chemie hat eine 2., erweiterte und verbesserte Auflage der *Richtsätze für die Nomenklatur der Anorganischen Chemie* herausgegeben. Sie basieren auf den Beschlüssen einer Konferenz der Deutschen Kommission für die Nomenklatur der An-

organischen Chemie im Juni 1965, denen die Neufassung der alten IUPAC-Richtsätze durch die entsprechende IUPAC-Kommission zugrunde lag. Eine Neufassung der Richtsätze in den offiziellen Sprachen der IUPAC liegt noch nicht vor. Die vorliegenden Richtsätze sind als die offizielle deutsche Fassung des Nomenklaturberichtes zu betrachten.

**Biologie in unserer Zeit.** Nach *Chemie in unserer Zeit* und *Physik in unserer Zeit* gibt der Verlag Chemie nun auch ein Schwesterjournal *Biologie in unserer Zeit* heraus. Die neue Zeitschrift wendet sich an Biologielehrer, Gymnasiasten, Studenten der Biologie, Medizin und Chemie sowie an spezialisierte Wissenschaftler, die den Überblick über das Gesamtgebiet der Biologie nicht verlieren möchten. Es werden vor allem Themen aus der Molekularbiologie, der Genetik, der Verhaltensforschung, der Ökologie und des Umweltschutzes sowie moderne biologische Arbeitsmethoden behandelt. Die Redaktion liegt bei Professor P. SITTE und Dr. H. FALK. Der Abonnementspreis für jährlich sechs Hefte beträgt DM 24,-

**Internationales Management. Programm für die Petrochemische Industrie.** Arthur D. Little S.A., eine internationale Beratungsorganisation, hat ein neues Schulungsprogramm für Manager entwickelt, das speziell auf die petrochemische Industrie zugeschnitten ist. Das Programm wendet sich gleichermaßen an leitende Persönlichkeiten internationaler Konzerne, an nationale Unternehmen der Petrochemie und an öffentliche Organisationen. Der über vier Monate gestaffelte Schulungskurs findet von August bis November 1971 am Sitz der ADL in Cambridge (Mass., USA) statt. Im Schulungsprogramm wird das Schwergewicht auf die Verfeinerung des Prozesses der Entscheidungsfindung gelegt. Dabei wird auch mit aus der Wirklichkeit gegriffenem Anschauungsmaterial, d.h. nach der erprobten Einzelfallmethode, gearbeitet. Das Programm gliedert sich in zwei Teile. Teil I behandelt vorwiegend die strukturellen und wirtschaftlichen Probleme der internationalen Erdölindustrie und Petrochemie. Teil II umfaßt nach modernsten Erkenntnissen aufgebaute Fach- und Methodikkurse im Hinblick auf die Lösung der wirklichen technologischen und Management-Probleme des Wirtschaftszweiges. Für nähere Auskunft wende man sich an KAY CROMBIE, Public Relations Coordinator, Arthur D. Little S.A., avenue des Arts 56, B-1040 Bruxelles (Belgien).

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### ILMAC 71

5. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, 13. bis 18. September 1971 in Basel.

Anlässlich der ILMAC 71 führt der Schweizerische Chemiker-Verband vom 13. bis 17. September 1971 in den Sälen der Schweizer Mustermesse in Basel das 3. Schweizerische Treffen für Chemie durch, das gleichzeitig als 110. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen stattfinden wird.

### Programm der Vorträge des 3. Schweizerischen Treffens für Chemie

Montag, den 13. September 1971

10.30 Begrüßung und Eröffnung

Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie

11.00 Dr. W. G. STOLL, Leiter der Zentralen Funktion Forschung und Mitglied des Leitenden Ausschusses der CIBA-GEIGY AG, Basel:  
Instrumentierung in der Erfassung von Umweltsproblemen

Montag nachmittag

Schweizerische Vereinigung für Klinische Chemie mit  
Schweizerischer Gesellschaft für Automatik

Organisation und Automation des klinischen Laboratoriums

Dr. H. BARTELS, Basel:

Probleme der Automation des klinisch-chemischen Laboratoriums

Dr. J. BIERENS DE HAAN, Genève:

Système GELAB, une application intégrée de l'informatique au laboratoire central de chimie clinique



**Dr. H. W. HOLY, Genève:**  
Automatische Analysengeräte für das klinische Labor mit Computer-Ausrüstung  
**J. P. BONARD, Genève:**  
Automatic enzyme analysis with a discrete sample analyzer  
**A. KLEIN, Saint-Cloud (France):**  
L'utilisation d'un système informatique temps réel au laboratoire d'analyse

Dienstag, den 14. September 1971

**Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft mit  
Schweizerischer Vereinigung für Atomenergie**  
*Qualitätsprüfmethoden für elektrolytische Niederschläge*

**Dr. E. KOWALSKI, Zug:**  
Regelung und Steuerung kontinuierlicher Verzinkungsanlagen  
**Prof. Dr. W. HÄRDI, Lausanne:**  
L'utilisation des radiotraceurs en vue de l'analyse de traces d'éléments dans les dépôts galvaniques. Etude du dosage des traces de cobalt ou de nickel dans les dépôts d'or  
**Dr. W. A. SCHULTZE, Delft:**  
Einfluß der Orientierung von Kupfer-Einkristallflächen auf die Wachstumsgeschwindigkeit und die Wachstumsformen von elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer  
**Prof. Dr. S. STEINEMANN, Lausanne:**  
Methoden der Strukturaufklärung elektrolytisch abgeschiedener Metalle

Mittwoch, den 15. September 1971

**Schweizerischer Chemiker-Verband**  
*Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der analytischen Instrumentierung*  
**Prof. Dr. I. HALÁSZ Saarbrücken:**  
Probleme in der Anwendung der schnellen Flüssigkeitschromatographie  
**Prof. Dr. G. A. RECHNITZ, Buffalo (USA):**  
New Directions for Ion-Selective Membrane Electrodes  
**Prof. Dr. T. S. WEST, London:**  
Atomic Fluorescence Spectroscopy in Trace- and Ultramicro-trace-Analysis  
**Prof. Dr. W. W. WENDLANDT, Houston (USA):**  
The Automation of Thermal Analysis Techniques

Die Mitglieder des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, des Patronatskomitees des 3. Schweizerischen Treffens für Chemie und die Mitgliedsgesellschaften der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen erhalten Programm und Anmeldeformulare zugesandt. Weitere Interessenten können alle Druckschriften über die ILMAC 71 und das 3. Schweizerische Treffen für Chemie sowie Unterlagen für die Anmeldung beim Sekretariat ILMAC, Postfach, 4000 Basel 21, Tel. 061 32 38 50, Telex 62 685 fairs ch, beziehen.

**Prof. Dr. R. ERNST, Zürich:**  
Die Anwendung von Digitalrechnern zur Steuerung und Datenverarbeitung im spektroskopischen Labor  
**Dr. M. POCHON, Visp:**  
Beispiele der Anwendung von «on-stream»-Analysenverfahren

Donnerstag, den 16. September 1971

**Schweizerische Gesellschaft für Automatik**  
*Automatisierung in der Laboratoriumstechnik*  
**V. GUNDELACH, Frankfurt:**  
Umfang und Grad der Automatisierung im analytischen Laboratorium  
**Dr. W. R. ARNDT, Greifensee:**  
Modulare Laborautomation  
**A. LEHNER, Zürich:**  
Einsatz von Kleincomputern aus der Sicht des Herstellers  
**HJ. KELLER, Herisau:**  
Automatisches Titrieren in der Laboratoriumspraxis  
**B. HOFSTETTER, Niederteufen:**  
Automatisierung röntgen-spektrometrischer Messungen  
**W. HROSCH und S. MÜLLER, München:**  
Computergesteuertes Gaschromatograph-Massenspektrometer-System

Freitag, den 17. September 1971

**Vereinigung diplomierter Chemiker HTL**  
*Prozeßgaschromatographie*  
**M. ORÉANS, Karlsruhe:**  
Auswertung und Steuerung von Prozeßgaschromatographen mittels Kleinrechnern  
**C. L. GUILLEMIN, Péchiney, St-Gobin:**  
Process G. C. in a closed loop control  
**D. FRADE, Basel:**  
Vollständige Prozeßkontrolle durch computerisierte Gaschromatographie  
**Dr. R. KAISER, Ludwigshafen:**  
Kritisch kontrollierte Probenentnahme und Probenaufbereitung für Prozeßgaschromatographen  
Diskussion  
Leitung: Prof. Dr. T. GÄUMANN, Lausanne

## Wirtschaft

**Brasilien.** Der Nationale Rat für das Privatversicherungswesen (Conselho Nacional de Seguros Privados) soll mit der Entschliebung Nr. 3/71 vom 27. Januar 1971 verfügt haben, daß alle Versicherungen für in Brasilien einzuführende Waren mit einer brasilianischen Gesellschaft abgeschlossen werden müßten. Nähere Details über diese Entschliebung sind im Augenblick noch nicht bekannt.

**Dahomey.** Die Einfuhr von Schädlingsbekämpfungsmitteln und Spezialmaterial für ihre Anwendung, wie Flugzeuge, Lastwagen, Pumpen, Spritzen, Zerstäuber usw. sind beim Import nach Dahomey vom Zoll- und von den übrigen Einfuhrabgaben befreit worden.

**Malaysia.** Bei der Einfuhr aus allen Ländern nach Westmalaysia hat die Regierung folgende Waren der Lizenzpflicht

unterworfen: Farbstoffe pflanzlichen und tierischen Ursprungs, synthetische Farbstoffe sowie andere Farbstoffe und Pigmente der Zollltarifnummern 32.04 900, 32.05 900, 32.07 900, 32.08 900 und 32.09 390.

**Syrien.** Der syrische Wirtschafts- und Außenhandelsminister hat in einer Erklärung von Mitte Februar die zukünftige Außenhandelspolitik des Landes kommentiert. – Von unmittelbarer Bedeutung für die schweizerischen Exporteure wird die neue Bestimmung sein, wonach die Abgabe einer Einfuhrlizenz davon abhängig gemacht wird, daß der ausländische Lieferant dem syrischen Importeur eine Zahlungsfrist von sechs Monaten für industrielle Rohstoffe und zwölf Monaten für die übrigen Produkte einräumt. Einfuhren des öffentlichen Sektors sind jedoch von dieser Regelung ausgenommen.

## Schweizerische chemische Industrie

## Export/Import

Die schweizerische Chemische Industrie hatte im Monat Februar 1971, verglichen mit Februar des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

| Warenbezeichnung                                                                                                                                                                                   | Kapitel | Export        |                           | Febr. 1970    | Total Jan. bis Febr. 1970 | Import        |                           | Febr. 1970    | Total Jan. bis Febr. 1970 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------|---------------------------|---------------|---------------------------|---------------|---------------------------|---------------|---------------------------|
|                                                                                                                                                                                                    |         | Febr. 1971    | Total Jan. bis Febr. 1971 |               |                           | Febr. 1971    | Total Jan. bis Febr. 1971 |               |                           |
| Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen                                   |         |               |                           |               |                           |               |                           |               |                           |
| Organische chemische Erzeugnisse                                                                                                                                                                   | 28      | 5760          | 10483                     | 4973          | 10099                     | 22558         | 42974                     | 18371         | 38872                     |
| Pharmazeutische Erzeugnisse                                                                                                                                                                        | 29      | 153445        | 308094                    | 132100        | 261941                    | 97891         | 182284                    | 82012         | 168682                    |
| Chemische Düngemittel                                                                                                                                                                              | 30      | 81444         | 153242                    | 66898         | 135867                    | 18011         | 33181                     | 19080         | 33675                     |
| Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten                                                                    | 31a     | 55            | 165                       | 16            | 30                        | 5662          | 9730                      | 5442          | 10537                     |
| Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel                                                                                                                      | 32      | 88906         | 171458                    | 75793         | 146546                    | 17816         | 35903                     | 17710         | 32942                     |
| Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs | 33      | 17388         | 31698                     | 16278         | 34094                     | 8886          | 18070                     | 10552         | 20071                     |
| Eiweiß-Stoffe und Klebstoffe                                                                                                                                                                       | 34      | 9263          | 17155                     | 9683          | 18159                     | 6055          | 12072                     | 6172          | 11661                     |
| Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen, leicht entzündliche Stoffe                                                                                       | 35      | 914           | 1608                      | 910           | 1673                      | 2278          | 4868                      | 2148          | 4625                      |
| Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke                                                                                                                                                   | 36b     | 487           | 1122                      | 276           | 1472                      | 579           | 880                       | 437           | 793                       |
| Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie                                                                                                                                                  | 37c     | 105           | 172                       | 161           | 304                       | 657           | 1384                      | 872           | 1720                      |
| Kunststoffe, Celluloseäther und -ester                                                                                                                                                             | 38      | 41626         | 69355                     | 47045         | 78997                     | 13361         | 26545                     | 11677         | 23614                     |
| Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung                                                                                                                                                | 39d     | 22552         | 44154                     | 23141         | 42129                     | 43901         | 86999                     | 46412         | 92319                     |
|                                                                                                                                                                                                    | div.e   | 5331          | 9483                      | 4986          | 10251                     | 20537         | 39514                     | 17684         | 36447                     |
| <b>Total</b>                                                                                                                                                                                       |         | <b>427276</b> | <b>818189</b>             | <b>382260</b> | <b>741562</b>             | <b>258192</b> | <b>494404</b>             | <b>238569</b> | <b>475958</b>             |
| Zuwachstata gegenüber dem Vorjahr in %:                                                                                                                                                            |         | + 11,8        | + 10,3                    | + 10,3        | + 10,0                    | + 8,2         | + 3,9                     | + 35,6        | + 25,8                    |

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

a Ohne Position 3101. - b Ohne Position 3607.10. - c Nur Position 3708.01. - d Ohne Position 3907. - e Die Rubrik «Diverse Kapitel» bezieht sich auf Waren der folgenden Kapitel und Positionen: 5 0508.10, 0514. - 7 0706. - 11 1108, 1109. - 12 1201.30, 1207, 1208. - 13 1301, 1302, 1303. - 15 1502.10, 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 Februar 1971, kumulativ für Januar bis Februar 1971, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

| Warengruppen                                         | Februar 1971     | Anteil in % der Gesamteinfuhr | Total Jan. bis Febr. 1971 | Februar 1970     | Anteil in % der Gesamteinfuhr | Total Jan. bis Febr. 1970 |
|------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|---------------------------|------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 409 236          | 22,6                          | 795 049                   | 379 660          | 22,3                          | 711 307                   |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 104 902          | 5,8                           | 203 919                   | 107 666          | 6,3                           | 191 018                   |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 78 915           | 4,4                           | 146 036                   | 69 741           | 4,1                           | 136 169                   |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 19 815           | 1,1                           | 30 999                    | 11 508           | 0,7                           | 21 180                    |
| Diverse Metalle                                      | 104 289          | 5,8                           | 193 506                   | 105 882          | 6,2                           | 201 943                   |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 47 027           | 2,6                           | 91 721                    | 54 047           | 3,2                           | 98 400                    |
| Uhren                                                | 196 640          | 10,9                          | 348 817                   | 193 173          | 11,3                          | 344 090                   |
| Chemische Erzeugnisse                                | 427 276          | 23,6                          | 818 189                   | 382 260          | 22,4                          | 741 562                   |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 169 549          | 9,4                           | 323 327                   | 160 618          | 9,4                           | 304 564                   |
| Übrige Warengruppen                                  | 248 661          | 13,8                          | 505 214                   | 239 395          | 14,1                          | 443 794                   |
| <b>Total</b>                                         | <b>1 806 310</b> | <b>100,0</b>                  | <b>3 456 777</b>          | <b>1 703 950</b> | <b>100,0</b>                  | <b>3 194 027</b>          |
| Zuwachsrata gegenüber dem Vorjahr (in %):            | + 6,0            |                               | + 8,2                     | + 12,0           |                               | + 12,2                    |



## Schweizerische Gesamteinfuhr

| Warengruppen                                         | Februar<br>1971  | Anteil in %<br>der Gesamt-<br>ausfuhr | Total<br>Jan. bis<br>Febr. 1971 | Februar<br>1970  | Anteil in %<br>der Gesamt-<br>ausfuhr | Total<br>Jan. bis<br>Febr. 1970 |
|------------------------------------------------------|------------------|---------------------------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 296 120          | 12,5                                  | 531 359                         | 298 393          | 13,8                                  | 490 591                         |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 124 233          | 5,3                                   | 240 096                         | 116 844          | 5,4                                   | 217 955                         |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 58 338           | 2,5                                   | 111 626                         | 45 513           | 2,1                                   | 87 538                          |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 244 428          | 10,3                                  | 432 407                         | 170 319          | 7,9                                   | 335 223                         |
| Diverse Metalle                                      | 277 915          | 11,8                                  | 534 256                         | 310 826          | 14,3                                  | 615 222                         |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 70 507           | 3,0                                   | 128 892                         | 70 267           | 3,2                                   | 133 748                         |
| Uhren                                                | 16 328           | 0,7                                   | 27 946                          | 12 405           | 0,6                                   | 22 747                          |
| Chemische Erzeugnisse                                | 258 192          | 10,9                                  | 494 404                         | 238 569          | 11,0                                  | 475 958                         |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 224 702          | 9,5                                   | 415 383                         | 209 946          | 9,7                                   | 402 240                         |
| Übrige Warengruppen                                  | 791 386          | 33,5                                  | 1 535 614                       | 693 806          | 32,0                                  | 1 378 209                       |
| <b>Total</b>                                         | <b>2 362 149</b> | <b>100,0</b>                          | <b>4 451 983</b>                | <b>2 166 888</b> | <b>100,0</b>                          | <b>4 159 431</b>                |
| Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):            | + 9,0            |                                       | + 7,0                           | + 37,8           |                                       | + 30,1                          |

Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Bücherbesprechungen

*Schweizerisches Lebensmittelbuch*, Band 2/Teil 2, 5. Lieferung. Bearbeitet von der Schweizerischen Lebensmittelbuchkommission und dem Eidgenössischen Gesundheitsamt. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1970. Ringblätter für Ordner. – Das Kapitel über Fruchtsaftgetränke, Tafelgetränke mit Fruchtsaft und Limonaden konnte relativ klein gehalten werden, da sich die einschlägigen Untersuchungsmethoden in ausführlicher Zahl in Kapitel 28 (Obst- und Gemüsesäfte) finden. Den Schwerpunkt bilden daher die Nachweismethoden für verbotene Zusatzstoffe, wie Schaumbildner, Emulgatoren und Stabilisatoren. Für die erlaubten Zusatzstoffe wird auf die besondern Kapitel verwiesen. Das Kapitel wäre mit Vorteil zu ergänzen durch die UV-spektrophotometrische Methode für die Coffeinbestimmung nach HADORN, welche im Vergleich zu der angeführten Methode zeitsparender und genauer ist. – Mit dem Kapitel Bier erhält der amtliche Chemiker eine vorzügliche Sammlung von Methoden in die Hand, um die Art und Qualität der Biere eingehend überprüfen zu können. Eine umfassende Tabelle von Richt- und Grenzwerten erleichtert Übersicht und Beurteilung. In gleicher Weise ermöglichen die Methoden des Kapitels «Essig» eine Charakterisierung der verschiedenen Essigsorten. Besonders analytisches Gewicht kommt dem Nachweis von Obst- und Weinessig zu, wofür nun gleich zwei gut ausgearbeitete Methoden zur Verfügung stehen. – Wie sehr die internationalen lebensmittelrechtlichen Regelungen über die Landesgrenze hinweg unsere Gesetzgebung im Sinne einer Vereinheitlichung bereits beeinflussen, ist im Kapitel Kellerbehandlungsmittel deutlich ersichtlich. Für die Prüfung dieser Hilfsstoffe werden praktisch durchwegs die Methoden des *Codex oenologique international* (1964) als verbindlich erklärt. Eigene Methoden dieses Kapitels befassen sich nur mit der Prüfung der Gärhefen.

E. Baumgartner

*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 12: *Reinforced Plastics to Starch*. Herausgegeben von H. F. MARK, N. G. GAYLORD und N. M. BIKALES. XIV + 862 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 23.50. – Der vorliegende 12. Band der Enzyklopädie behandelt wieder eine Reihe von wichtigen Produkten und Verfahren der Polymerchemie, die von fünfzig Autoren bearbeitet wurden. Besonders eingehend sind die verstärkten Kunststoffe, das Kolophonium und seine Derivate, der Naturkautschuk, seine Verarbeitung, die Silicate und Silicone, das Natrium und die Stärke dargestellt. Die alphabetische Behandlung der Stichworte bringt es leider mit sich, daß zuweilen zusammengehörige Begriffe auseinandergerissen werden. Die synthetischen Kautschuke werden nicht im Anschluß an den Naturkautschuk, sondern schon in Band 2 nach Butadien besprochen. Bei Natrium wird nur das Element selbst ohne seine Verbindungen erwähnt. Unter dem Stichwort «Seide» wird nur das wichtigste Produkt von *Bombyx mori* ohne die Tussah-Seide aufgeführt. Hier vermißt man einen Hinweis auf die synthetischen Eiweißfasern aus Casein, Erdnußprotein und Zein. Durch sehr gute Darstellung zeichnen sich die Kapitel über Lösungseigenschaften, die Sorption und die Licht-

streuung mit ihren Anwendungen zur Molekulargewichtsbestimmung von Polymeren aus. Dabei werden auch die Raman- und Brillouin-Streuung besprochen. Weitere wichtige Stichworte sind die Trennmittel, die Raketentreibstoffe, die Stabilisierungsmittel, die Schichten und Appreturen. Die Dichtungsmittel sind sehr kurz auf einer einzigen Seite behandelt. Dagegen findet die Schalldämpfung ausführliche Behandlung. Das gleiche gilt für die Stärke und ihre Derivate. Die Ausstattung des Werkes ist wie bei den bisher erschienenen Bänden vorzüglich, besonders was den Druck und die Zeichnungen betrifft. Die Literatur ist bis 1968 berücksichtigt. Durch die sorgfältige Auswahl der Autoren ist die Gewähr für kompetente Darstellung der einzelnen Kapitel gewährleistet, so daß die Enzyklopädie jeder Fachbibliothek empfohlen werden kann.

H. Hopff

*Handbuch der Lebensmittelchemie*. Herausgegeben von L. ACKER, K.-G. BERGNER, W. DIEMAIR, W. HEIMANN, F. KIERMEIER, J. SCHORMÜLLER und S. W. SOUCI. Gesamtedition: J. SCHORMÜLLER. Band VIII, Teil 1 und 2: *Wasser und Luft*. XLIII + 1495 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1969. Gebunden DM 480,- (Subskriptionspreis DM 384,-). – In den zwei Bänden werden die beiden für das Leben eminent wichtigen Stoffe Luft und Wasser nicht nur als Lebensmittel, sondern auch in ihrer Funktion als Umweltfaktoren eingehend beschrieben. K. HABERER leitet mit einer umfassenden und leicht faßlichen Darstellung über die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Wassers die Beschreibung dieses Lebenselementes ein, das in der Folge von rund 25 Autoren in Chemie und Technologie und in seiner Eigenschaft als Trink- und Gebrauchswasser sowie unter dem besondern Aspekt als Abwasser behandelt wird. – Ebenso modern und umfassend legt K. FRICKE das Gebiet der Hydrologie dar. Die interessante Darstellung über die Mikrobiologie des Wassers von G. BRINGMANN ist mit sehr schönen elektronenphotographischen Aufnahmen wichtiger Mikroorganismen des Wassers illustriert. Der Überblick über die Biologie des Wassers von D. LÜDEMANN erwähnt unter vielen andern auch eine Einreihung der Tierwelt des Grundwassers. – Die kompetenten Betrachtungen von F. NÖRING über die Erschließung von Trink- und Brauchwasser enthalten wesentliche Betrachtungen über die Ausscheidung von Schutzzonen. – Ein umfangreiches Kapitel von K. E. OEHLER behandelt hauptsächlich die Entkeimungsverfahren und die theoretischen Grundlagen der vielfältigen technologischen Aufbereitungsverfahren, ferner eine Übersicht über Verbreitung, Technologie und Wirkung der Trinkwasserfluoridierung. Das für Versorgungsnetze doch sehr wichtige Problem der Korrosion und des Korrosionsschutzes hätte zweifellos eine etwas vertiefte Behandlung verdient. – Die Probleme und die Problematik, die sich bei Weiterleitung, Speicherung und Abfüllung von Mineralwasser ergeben, behandelt W. MÜLLER. Eine übersichtliche und umfassende Darstellung über Charakteristik und Behandlung von Abwässern gibt W. BUCKSTEC. Ein umfangreiches Kapitel über das gesamte Gebiet der Untersuchung und der Beurteilung von Trink- und Gebrauchs-



wasser, das viele neue Literaturangaben enthält, wurde von E. MÄRKI und andern Mitautoren redigiert. Wertvoll ist die Zusammenstellung von verschiedenen Beurteilungsnormen, die im Kapitel über Anforderungen an Trink- und Betriebswasser von W. H. FRANK noch eingehend diskutiert werden. K. HABERER ergänzt die Methodik um die Nachweisverfahren für radioaktive Stoffe. – Der zweite Band beginnt mit einem ausführlichen Kapitel über die Analytik der Mineralwasser von W. FRESSENIUS *et al.*, dem sich eine interessante Diskussion der Beurteilung der Gehaltswerte von Mineralwasser anschließt (K. E. QUENTIN), die gleichzeitig die Problematik der Unterscheidung zwischen Trink-, Mineral- und Heilwasser erkennen läßt. Interessante ergänzende Aspekte bietet das Kapitel von H. DOMBROWSKI über die mikrobiologische Untersuchung und Beurteilung der Mineralwasser. Wertvolle Hinweise zur Untersuchung und Beurteilung von Abwässern häuslicher und industrieller Art gibt W. HUSMANN. Die große Bedeutung der mikrobiologischen Untersuchung von Trink-, Bade- und Betriebswasser kommt in der Zusammenfassung von H. REPLOH zum Ausdruck. Auf die ökologischen Verfahren der biologischen Wasseranalyse weist D. LÜDEMANN hin. Die neueren und bedeutungsvollen Verfahren zur Bestimmung der Wassergüte von Oberflächengewässern sowie der Wirkung von Abwassergiften beschreibt G. BRINGMANN. – Die immer größer werdende Bedeutung der Luft als Umweltfaktor wird in ausgedehnten Beiträgen von E. LAHMANN und A. HELLER Rechnung getragen. In dieser beispielhaften Monographie werden nicht nur die Verunreinigungs-komponenten als toxische Faktoren erörtert (mit vielen Messwerten und toxikologischen Daten), sondern es werden auch die analytischen Methoden in ausführlicher und kompetenter Weise beschrieben und diskutiert. E. Baumgartner

Das HMO-Modell und seine Anwendung. Übungsbeispiele mit Lösungen, Band II. Von E. HEILBRONNER und H. BOCK. IX + 452 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1970. Broschiert DM 36,50. – In diesem Teil des dreibändigen Werkes werden die in Band I eingestreuten Übungsaufgaben gelöst. Dabei handelt es sich nicht lediglich um die Angabe der Resultate, sondern um sorgfältige, didaktisch geschickte und ins einzelne gehende Ausführungen, an denen der interessierte Chemiker mit dem Handwerklichen des HMO-Modells vertraut werden kann. Die meisten Aufgaben sind nicht nur Beispiele zu dem im Text von Band I dargestellten Stoff, sondern sie vermitteln auch Ausblicke auf weitere Anwendungsmöglichkeiten und neue Probleme. Dem Unterzeichneten ist kein anderes Werk bekannt, aus welchem diese für die moderne Chemie so anregende und wichtige Technik mit vergleichbarer Gründlichkeit und Anschaulichkeit zu lernen wäre. H. Labhart

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

*Analytical Chemistry of Nitrogen and Its Compounds*, 2 Parts. Herausgegeben von C. A. STREULI und P. R. AVERELL. Chemical Analysis, Vol. 28. VII, VII + 763 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden £ 16,50.

*Organic Reactions*, Vol. 18. Herausgegeben von W. G. DAUBEN. VII + 475 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden £ 9,35.

*A Handbook of Unit Operations*. Von D. A. BLACKADDER und R. M. NEDDERMAN. XI + 284 Seiten. Academic Press, New York/London 1971. Gebunden £ 5,–.

*Chemistry of the Heterocyclic N-Oxides*. Von A. R. KATRITZKY und J. M. LAGOWSKI. Organic Chemistry, Vol. 19. Herausgegeben von A. T. BLOMQUIST. XII + 587 Seiten. Academic Press, New York/London 1971. Gebunden £ 10,–.

*Advances in Polymer Science/Fortschritte der Hochpolymeren-Forschung*. Herausgegeben von H.-J. CANTOW *et al.* Band 7. III + 593 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1970/1971. Gebunden DM 186,–.

*Membranes and Ion Transport*, Vol. 3. Herausgegeben von E. E. BITTAR. XII + 382 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 6,50.

*Chimie macromoléculaire*, tome I. Sous la direction de G. CHAMPETIER; R. BUVET, J. NÉEL et P. SIGWALT, avec la collaboration de 14 spécialistes. XII + 792 pages. Edition Hermann, Paris 1971. Relié 180 F.

*NMR – Basic Principles and Progress / Grundlagen und Fortschritte*. Herausgegeben von P. DIEHL, E. FLUCK und R. KOSFELD. Vol. 4: *Natural and Synthetic High Polymers*. Lectures presented at the seventh colloquium on NMR Spectroscopy, held in Aachen, Western Germany, April 1970. X + 309 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1971. Gebunden DM 64,–.

*Fortschritte der chemischen Forschung / Topics in Current Chemistry*. Schriftleitung: F. BOSCHKE. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York. Band 16, Heft 2: R. C. HADDON, V. R. HADDON und L. M. JACKMAN, *NMR Spectroscopy of Annulenes*. III + 120 Seiten. Broschiert DM 64,–. Band 16, Heft 3/4: *Organometallic Compounds in Industry*. II + 183 Seiten. Broschiert DM 64,–.

*Modern Aspects of Ligand Field Theory*. Von C. K. JØRGENSEN. VIII + 538 Seiten. North-Holland Publishing Company, Amsterdam/London 1971. Gebunden Hfl. 100,–.

*Richtsätze für die Nomenklatur der anorganischen Chemie*. Bearbeitet von der Anorganischen Nomenklatur-Kommission der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC). 4., veränderte Auflage. 47 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1970. Broschiert DM 6,–.

*Morphology of Experimental Respiratory Carcinogenesis*. Herausgegeben von P. NETTESHEIM, M. G. HANNA und J. W. DEATHERAGE. AEC Symposium Series, Vol. 21. U.S. Atomic Energy Commission, 1970. Broschiert \$ 6,00.

*The Chemistry of the Hydroxyl Group*, 2 Parts. Herausgegeben von S. PATAI. The Chemistry of Functional Groups. XIV, VIII + 1236 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden, the set of two volumes £ 19,00.

*Isonitrile Chemistry*. Herausgegeben von I. UGI. Organic Chemistry, Vol. 20. XII + 278 Seiten. Academic Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 14,50.

*Separation Methods in Organic Chemistry and Biochemistry*. Von F. J. WOLF. VIII + 237 Seiten. Academic Press, New York/London 1969. Gebunden \$ 11,50.

*Chemical Applications of Group Theory*. Von F. A. COTTON. 2. Auflage. XIV + 386 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 6,50.

*Zinc-Silver Oxide Batteries*. Herausgegeben von A. FLEISCHER und J. J. LANDER. A Volume in the Electrochemical Society Series. XVII + 544 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 13,10.

*The Primary Battery*, Vol. 1. Herausgegeben von G. W. HEISE und N. C. CAHOON. A Volume in the Electrochemical Society Series. XVI + 500 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 12,00.

*Phase Transitions*. Proceedings of the Fourteenth Conference on Chemistry at the University of Brussels May 1969. XI + 256 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 6,00.

*Chemie*. Lehrbuch für Ingenieur- und Fachschulen. Herausgegeben von einem Autorenkollektiv. 8., unveränderte Auflage. 512 Seiten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1970. Gebunden MDN 13,80.

*Paper Chromatography and Electrophoresis*. Von G. ZWEIG und J. R. WHITAKER. Paper Chromatography, Vol. II. XII + 614 Seiten. Academic Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 27,50.

*Protein Sequence Determination*. A Sourcebook of Methods and Techniques. Herausgegeben von S. B. NEEDLEMAN. Molekularbiologie, Biochemie und Biophysik, Vol. 8, herausgegeben von A. KLEINZELLER, G. F. SPRINGER und H. G. WITTMANN. XXI + 345 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Gebunden DM 84,–.

*Dipole Moments in Inorganic Chemistry*. Von G. J. MOODY und J. D. R. THOMAS. VIII + 86 Seiten. Verlag Arnold, London 1971. Gebunden £ 1,50.

*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 13. Herausgegeben von H. F. MARK und N. G. GAYLORD. XIV + 843 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 23,50 (Subskriptionspreis £ 17,50).

*Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, Vol. 10. Herausgegeben von F. D. SNELL. XIV + 680 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 21,25 (Subskriptionspreis £ 15,50).

*Encyclopedia of Chemical Technology (KIRK-OTHMER)*, Vol. 22: *Water (Desalination) to Zone Refining*. Herausgegeben von A. STANDEN. XIV + 702 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 23,50 (Subskriptionspreis £ 17,50).

*The Organic Compounds of Germanium*. Von M. LESBRE, P. MAZEROLLES und J. SATGE. XII + 701 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 16,00.

*Chemical Dynamics*. Papers in Honor of HENRY EYRING. Herausgegeben von J. O. HIRSCHFELDER und D. HENDERSON. XXXIV + 816 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 10,75.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Permanente Ausstellung von Laboreinrichtungen und -apparaten

Laboreinrichtungen werden heute mit normierten, in Serien hergestellten Elementen geplant und eingerichtet. Je flexibler und variantenreicher das Normprogramm eines Herstellers ist, desto größer sind seine Marktschancen. Ein Spezialist auf diesem Gebiet ist die Firma E. Renggli AG in Rotkreuz. Von der Beratung über Planung, Fabrikation und Montage sind hier alle Denk- und Arbeitsprozesse, die mit der Konzeption und Realisierung eines Laboratoriums verbunden sind, in einem Unternehmen vereint. Dazu hat das Unternehmen ein abgerundetes Programm hochwertiger Laborgeräte, -apparate und -ausrüstungen anzubieten.

In ihrer Werkanlage in Rotkreuz hat die Firma E. Renggli eine permanente, großzügig konzipierte Ausstellung, praktisch eine kleine Fachmesse, eingerichtet. Auf einer Fläche von über 200 m<sup>2</sup> werden hier dem Besucher, übersichtlich und konsequent gegliedert, die verschiedenen Normprogramme eindrucklich präsentiert. Die Ausstellung ist jedem Interessenten nach vorheriger Anmeldung zugänglich. Der Besucher wird bei seinem Rundgang von kompetenten Fachleuten begleitet, deren Erklärungen und Demonstrationen eine direkte Beurteilung des Gesehenen ermöglichen.

**Ausstellungsprogramm:** Die Ausstellung in Rotkreuz umfaßt in erster Linie die von Renggli entwickelten Normserien 100, 200 und 300, die sich im Aufbau wesentlich voneinander unterscheiden und den verschiedensten Anforderungen zu entsprechen vermögen.

- Die Serie 100 ist im Prinzip eine Einrichtung mit geschlossenem Sockel. Die Elemente dienen als Träger der Tischplatte und sind beschränkt austauschbar. Die Armaturen sind entweder auf der Tischplatte oder an einem Medienkanal im Reagenzienaufbau montiert.
- Im Gegensatz dazu besteht die Serie 200 aus einer freistehenden Energiezelle mit einem demontablen Stahlrohrskelett als Tragkonstruktion für die Einschiebeelemente und die Tischplatte. Diese Serie bietet nahezu unbeschränkte Variationsmöglichkeiten und erlaubt es, eine Einrichtung jederzeit ohne großen Aufwand umzustellen.

- Die Serie 300 wurde aus der Serie 100 abgeleitet. Als Kern dient eine freistehende Energiezelle als Träger von Armaturen und Reagenzienaufbau. Daran werden mobile Arbeitskorpusse mit bedingt austauschbaren Elementen angestellt. Je nach den im Labor auszuführenden Arbeiten können Teile eines Mittelkorpus oder Wandtisches zeitweise abgebaut werden, um zusätzlichen Platz für Apparate zu erhalten.

Neben Doppelkorpusen werden dem Besucher Kapellen in verschiedenen Ausführungen sowie Spülanlagen, Wandarbeits-tische, Wägetische, Titriertische, Wandschränke und zahlreiche Zusatzeinheiten gezeigt.

In einer separaten Gruppe sind die speziell für den Unterricht entwickelten Einheiten zusammengefaßt, wie beispielsweise Lehrer-Experimentierkorpusse, fahrbare Kapellen, Dia-Schrank usw.

Als Spezialfirma für Laboreinrichtungen hat Renggli auch ein qualitativ hochwertiges *Apparateprogramm* anzubieten, das in einem weiteren Ausstellungssektor präsentiert wird.

Besonderes Interesse beanspruchen dabei die speziell für das Labor entwickelten *Laborgeschirr-Spülautomaten* Labor 140 L (vier automatische Waschprogramme, mit je nach Verschmutzungsgrad bis zu sechs Badwechseln), sowie dessen «kleiner Bruder», Labor 90 L. Mit dem *Pipetten-Waschapparat* Renggli, der vier Arbeitsgänge in einem Gerät vereinigt, können Pipetten jeder Größe rasch, gründlich und mühelos gereinigt und getrocknet werden. *Wasserbäder*, *Wasserdestillierapparate*, *Schüttelapparate*, *Reagenzglasrotatoren*, *Kälte-Wärme-Prüfkammern* und *Labor-Tiefkühltruhen* ergänzen diese Schau von Apparaten für fortschrittliche Laborarbeit. Demonstrationen geben einen Eindruck von ihrer Arbeitsweise und Leistungsfähigkeit. Interessant ist die Tatsache, daß alle gezeigten Automaten und Apparate auch im Leasing erhältlich sind.

Bei der Gestaltung der Ausstellung wurde speziell darauf geachtet, daß jede Serie eine in sich geschlossene Einheit bildet. So kann sich der Besucher sehr rasch einen Überblick verschaffen und Vergleiche anstellen. Die Vorführung eines instruktiven Farbdokumentarfilms vermittelt zusätzlich einen Einblick in den Produktionsablauf.

Anmeldungen zum Besuch dieser Produkteschau nimmt die Firma E. Renggli AG, Chamerstraße, 6343 Rotkreuz, Tel. 042 641414, gerne entgegen.

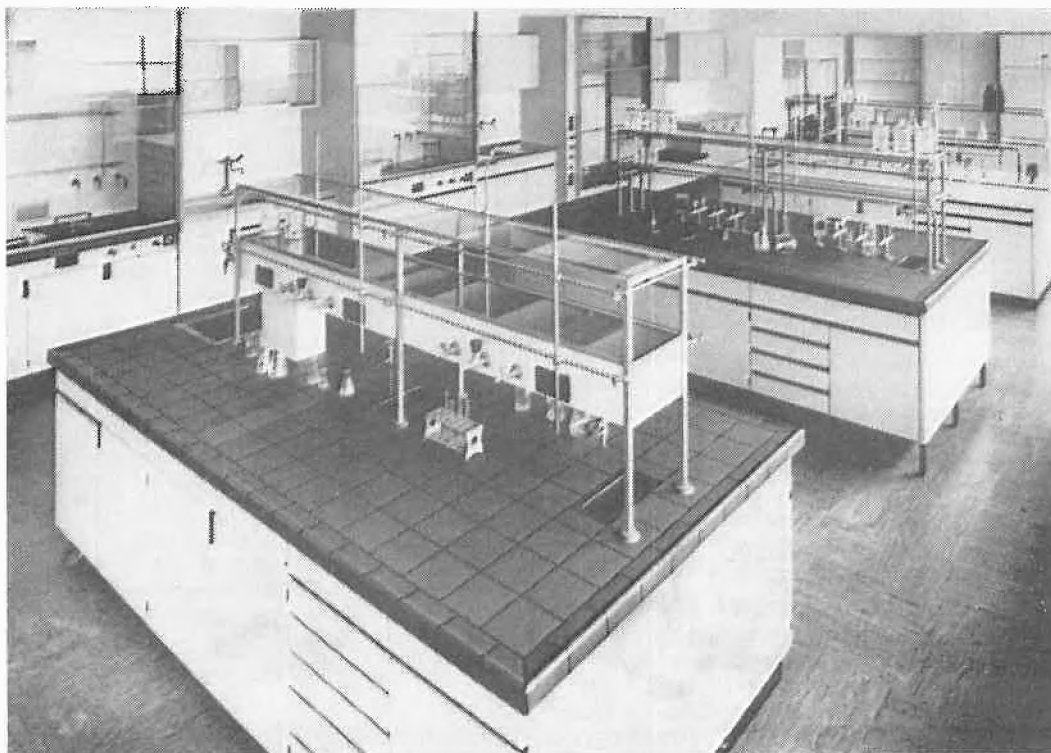


Abb. 1. Blick in die Laboratoriumsausstellung der E. Renggli AG in Rotkreuz. Im Vordergrund ein Laboratoriumstisch der Serie 100 (geschlossener Sockel) in der Mitte Serie 200 (freistehende Energiezelle mit demontablen Stahlrohrskelett), hinten Serie 300 (mobile Arbeitskorpusse mit bedingt austauschbaren Elementen, zusätzliche Platzbeschaffung für Apparate möglich)

## Über die Sequenzanalyse an Ribonukleinsäuren\*

Von MARTIN A. BILLETER

Institut für Molekularbiologie der Universität Zürich

### Summary

Methods used for the nucleotide sequence determination of ribonucleic acids are reviewed. Special emphasis is given to a new approach to the sequence determination of bacteriophage Q $\beta$  RNA using enzymatically synthesized RNA.

Während die Strukturanalyse bei den Proteinen bereits sehr weit vorangetrieben worden ist – von einigen kennt man die dreidimensionale Struktur bis ins Detail –, gelang es erst in den letzten Jahren, die Nukleotidsequenzen einiger Ribonukleinsäuren von relativ kleinem Molekulargewicht zu eruieren. Dies liegt neben der größeren Instabilität der Ribonukleinsäuren vor allem daran, daß sie monoton aufgebaut sind: nur 4 verschiedene Nukleotide, die allerdings in vielen Fällen modifiziert vorliegen, werden zu ihrem Aufbau verwendet; demgegenüber verleihen die 20 verschiedenen Aminosäuren den Proteinen eine unvergleichlich größere Versatilität des chemischen Charakters. Es ist daher einerseits viel schwieriger, reine Ribonukleinsäure-Spezies zu isolieren, und andererseits gestaltet sich die Sequenzanalyse angesichts der Tatsache, daß sich im selben Molekül Folgen von wenigen Bausteinen sehr oft wiederholen, zu einem Unterfangen, von dem noch vor einem Jahrzehnt nur wenige Leute glaubten, daß es sich überhaupt durchführen ließe. Allen Pessimisten zum Trotz gelang es 1965 erstmals der Arbeitsgruppe von HOLLEY, die Sequenz einer RNA – eine aus Hefe isolierte Transfer-RNA\*\* – vollständig aufzuklären<sup>1</sup>.

Es sollen hier zusammenfassend die wichtigsten bei der Sequenzanalyse von Ribonukleinsäuren verwendeten Techniken etwas erläutert werden unter besonderer Hervorhebung einer speziellen Arbeitsweise, welche kürzlich am Institut für Molekularbiologie der Universität Zürich, in Zusammenarbeit mit den Universitäten Genf und Bristol, entwickelt worden ist<sup>2,3</sup>. Die wertvol-

len Rückschlüsse, welche diese Strukturanalysen auf die biologische Funktion der untersuchten Makromoleküle erlauben, können hier aus Platzgründen nicht diskutiert werden.

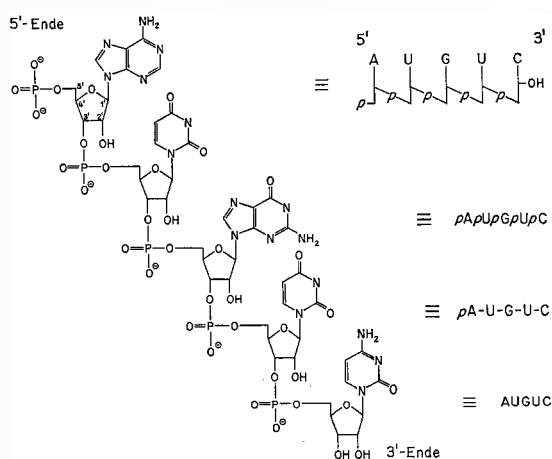


Abb. 1. Verschiedene Schreibweisen für Ribonukleinsäure-Strukturen

In Abb. 1 sind die verschiedenen Schreibweisen für ein ganz kurzes RNA-Molekül dargestellt. Wie aus dem chemischen Formelbild hervorgeht, besteht das Grundgerüst aus  $\beta$ -D-Ribosyl-Resten, die durch Phosphoryl-Reste jeweils zwischen der 3'- und 5'-Stellung in Diesterbindungen miteinander verknüpft sind. Es resultiert daraus ein polarer Aufbau des Moleküls; die Enden werden als 5'- bzw. 3'-Ende bezeichnet, je nachdem, ob der endständige Ribosyl-Rest eine freie (d.h. nicht an einer Phosphodiesterbindung beteiligte) 5'- bzw. 3'-Hydroxylgruppe besitzt. An dieses Grundgerüst sind die variablen Elemente des Moleküls, die Purinbasen Adenin und Guanin bzw. die Pyrimidinbasen Uracil und Cytosin, in  $\beta$ -glykosidischer Bindung angelagert. In den verschiedenen üblichen Schreibweisen, deren abgekürzteste Form nur noch die Anfangsbuchstaben der Basen enthält (endständige Phosphatreste können entfallen,) kommt konventionsgemäß das 5'-Ende des Moleküls links zu stehen.

Daß überhaupt an Ribonukleinsäuren Sequenzanalysen durchgeführt werden können, ist dem Umstand zu verdanken, daß die Nukleotidkette auf enzymatischem

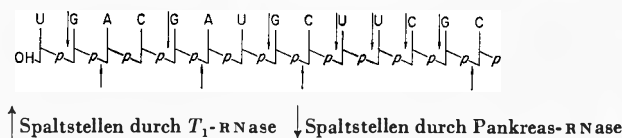
\* Aus einem Vortrag, gehalten am 27. August 1970 anlässlich des vom Schweizerischen Chemiker-Verband organisierten Symposiums über Bio-Polymere in Bern.

\*\* In dieser Arbeit verwendete Abkürzungen und Begriffe: RNA = Ribonukleinsäure, DNA = Deoxyribonukleinsäure, RNase = Ribonuklease (ein Enzym, welches Phosphodiesterbindungen in RNA spalten kann), Endonuklease = eine Nuklease, welche eine Nukleinsäurekette im Innern des Moleküls, meist an spezifischen Stellen, spaltet, Exonuklease = eine Nuklease, welche eine Nukleinsäurekette Nukleotid für Nukleotid vom einen der beiden Enden her abbaut.

<sup>1</sup> R. W. HOLLEY, F. APCAR, G. A. MADISON, J. R. PENSWICK und A. ZAMIR, *Science* 147 (1965) 1462.

<sup>2</sup> M. A. BILLETER, J. E. DAHLBERG, H. M. GOODMAN, J. HINDLEY und C. WEISSMANN, *J. Cell. Physiol.* 74 (1969) 197.

<sup>3</sup> M. A. BILLETER, J. E. DAHLBERG, H. M. GOODMAN, J. HINDLEY und C. WEISSMANN, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* 34 (1969) 635.



## 1. Oligonukleotidkataloge

 $T_1$ -RNase-Abbau

UG  
ACG  
AUG  
CUUCG  
C

## Pankreas-RNase-Abbau

3 U  
GAC  
GAU  
2 GC  
C

## 2. Anordnung: 6 Möglichkeiten

UGACGAUGCUUCGC  
UGAUGACGCUUCGC  
UGCUUCGGAUGACGC  
UGCUUCGACGAUGGC  
UGACGCUUCGGAUGGC  
UGAUGCUUCGGAUGGC

Abb. 2. Beispiel einer RNA-Sequenzaufklärung mit konventionellen Methoden. Die Sequenz der meisten durch enzymatische Spaltung entstandenen Oligonukleotide muß durch partielle Abbaumethoden mittels Exonukleasen ermittelt werden. Zur Unterscheidung zwischen den verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten der Oligonukleotide müssen durch partielle Spaltung mit Endonukleasen (z.B.  $T_1$ ) größere Fragmente gewonnen und analysiert werden

Weg an ganz bestimmten Stellen durch verschiedene spezifische Ribonukleasen gespalten werden kann. Die Wirkungsweise der beiden wichtigsten bei der Sequenzanalyse verwendeten Ribonukleasen ist in Abb. 2 dargestellt:  $T_1$ -Ribonuklease spaltet immer die Phosphodiesterbindung zur Rechten eines Guanylat-Restes; das Phosphat bleibt dabei als Phosphomonoester an die 3'-Stellung gebunden. Ganz analog spaltet pankreatische Ribonuklease jeweils zur Rechten von Pyrimidin-Nukleotiden, also sowohl bei Uridyl- als auch bei Cytidyl-Resten.

Die erste Aufgabe bei der Sequenzanalyse besteht darin, die durch enzymatischen Abbau entstandenen Oligonukleotide voneinander zu trennen. Hier können zwei grundsätzlich verschiedene Wege eingeschlagen werden. Abb. 3 illustriert die Chromatographie an DEAE-Ionenaustauschersäulen, die aufgrund der Anzahl negativer Ladungen aufzutrennen. Bei leicht alkalischem pH sind die Basen ungeladen; jeder interne Phosphatrest trägt eine negative Ladung, jeder endständige zwei. Bei diesen Bedingungen werden daher jeweils sämtliche Oligonukleotide gleicher Kettenlänge miteinander aus der Kolonne eluiert. An solchen Säulen können alle Größenklassen bis zu Dekanukleotiden gut voneinander abgetrennt werden. Für die weitere Separation macht man sich die Tatsache zunutze, daß die Basen mit abnehmendem pH in der Reihenfolge C A G U in die protonisierte Form übergehen, in welcher dann eine negative Ladung kompensiert wird. Durch Wahl geeigneter pH-Werte für die Chromatographie läßt sich daher derselbe Ionenaustauscher schrittweise zur Aufspaltung

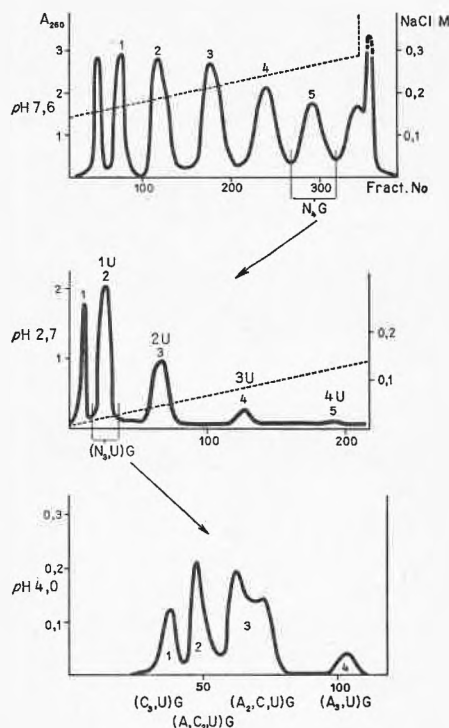


Abb. 3. Fraktionierung von Oligonukleotiden an DEAE-Säulen. Die Oligonukleotide sind durch Behandlung von RNA mit Ribonuklease  $T_1$  gewonnen worden; sie tragen daher alle einen Guanylat-Rest am 3'-Ende. Für die Erklärung der Trenneffekte siehe Text

der Größenklassen in zusammensetzungsmäßig homogene Oligonukleotide verwenden, in denen aber immerhin dieselben Komponenten in verschiedene Sequenzen geordnet vorliegen können (für eine Übersicht dieser Methodik siehe Ref. 4 und 5). Diese Separationsmethode muß dann gewählt werden, wenn in der zu untersuchenden RNA modifizierte Basen vorkommen, deren Struktur noch nicht bekannt ist. Untersuchungsmaterial muß dann in genügenden Mengen vorliegen, so daß die aufgetrennten Bruchstücke mit chemischen und spektroskopischen Methoden untersucht werden können.

Eine große technische Erleichterung hat eine «Fingerprint»-Technik gebracht, die durch die Arbeitsgruppe von SANGER entwickelt wurde<sup>6</sup> und welche im Verlauf von 24 Stunden die vollständige Auftrennung der enzymatischen Abbauprodukte von RNA-Molekülen in der Größenordnung von hundert Nukleotiden ermöglicht (Abb. 4). Das Gemisch der enzymatischen Abbauprodukte wird zunächst einer Elektrophorese auf einem inerten Trägermaterial unterworfen, wobei die Bruchstücke vor allem aufgrund ihrer Basenzusammensetzung separiert werden. Nach Übertragung auf ein DEAE-Ionenaustauscherpapier erfolgt eine Elektrophorese bei tiefem

<sup>4</sup> G.M.TENER, *Methods Enzymology* XII, *Nucleic Acids*, Part A (1967) 398.

<sup>5</sup> G.W.RUSHIZKY und H.A.SOBER, *Progr. Nucl. Acid Res.* 8 (1968) 171.

<sup>6</sup> F.SANGER und G.G.BROWNLEE, *Methods Enzymology* XII, *Nucleic Acids*, Part A (1967) 361.

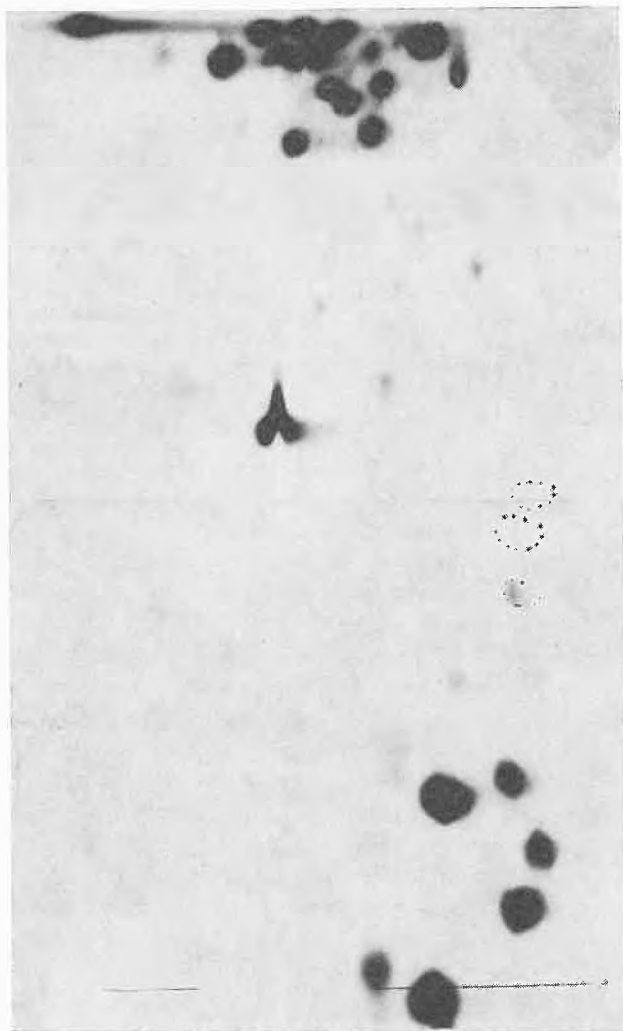


Abb. 4. Auftrennung der enzymatischen Abbauprodukte einer RNA mit Hilfe der Fingerprint-Technik von SANGER<sup>6</sup>. Das hier untersuchte RNA-Segment (etwa 175 Nukleotide lang) entspricht dem 5'-terminalen Ende von Q $\beta$ -RNA und wurde durch enzymatische Synthese in Gegenwart von  $\alpha$ -P<sup>32</sup>-GTP gewonnen (siehe weiter unten im Text). Der Abbau erfolgt mit RNase T<sub>1</sub>.

pH in der zweiten Dimension, bei welcher die Wanderung hauptsächlich auf Elektroendosmose zurückzuführen ist und wobei neben dem Basenverhältnis auch die Größe der Oligonukleotide für die Mobilität ins Gewicht fällt. Mit dieser Methode können nur sehr geringe Mengen an Ribonukleinsäure analysiert werden (in der Größenordnung von 20  $\mu$ g); um überhaupt nachweisbar zu sein, muß das untersuchte Material mit radioaktiven Isotopen sehr hoher spezifischer Aktivität markiert sein. Die Abbauprodukte solcher Präparate werden mittels Autoradiographie nachgewiesen, und auf ihren chemischen Charakter kann durch Vergleich ihres Verhaltens bei Elektrophorese mit Substanzen bekannter Zusammensetzung geschlossen werden.

Der zweite Schritt der Sequenzanalyse besteht nun darin, die Nukleotidsequenzen der isolierten Oligonukleotide zu bestimmen. Bei Dinukleotiden genügt die Kenntnis der Zusammensetzung (bestimmt durch Totalabbau

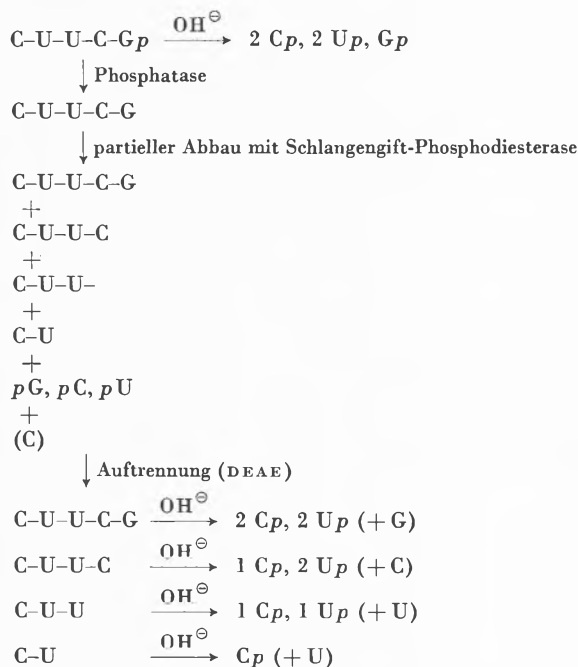


Abb. 5. Sequenzaufklärung des kleinen Oligonukleotides CUUCC mittels partiellem Abbau durch eine Exonuklease

z. B. mittels Alkali): die Sequenz ist dann ohne weiteres klar, da beispielsweise ein durch T<sub>1</sub>-Abbau gewonnenes Bruchstück am 3'-Ende einen Guanosyl-Rest tragen muß. Bei der großen Mehrzahl der Bruchstücke gestaltet sich die Analyse komplizierter. Ein erster Aufschluß kann oft dadurch erhalten werden, daß durch eine zweite spezifische Endonuklease noch weiter fragmentiert wird (z. B. ein T<sub>1</sub>-Oligonukleotid mit pankreatischer RNase); wieder müssen die Produkte getrennt und durch Totalabbau auf ihre Zusammensetzung hin untersucht werden. Statt der spezifischen Endonukleasen müssen, wie das Beispiel in Abb. 5 zeigt, meist auch noch Exonukleasen verwendet werden. Schlangengift-Phosphodiesterase baut Nukleotid für Nukleotid vom 3'-Ende her ab (Phosphat-Reste in 3'-Stellung müssen zuerst durch Phosphatase entfernt werden), wobei 5'-Mononukleotide entstehen. Die Bedingungen des Abbaus müssen sorgfältig gewählt werden, so daß die Reaktion unvollständig bleibt und Zwischenprodukte isoliert werden können. Durch Auftrennung und Analyse aller Zwischenprodukte geht die ursprüngliche Sequenz eindeutig hervor.

Ganz analog wie Schlangengift-Phosphodiesterase kann eine aus Rindermilz gewonnene Phosphodiesterase verwendet werden, welches schrittweise vom 5'-Ende her abbaut unter Bildung von 3'-Mononukleotiden.

Abb. 6. zeigt eine Methode des schrittweisen Abbaus, welche über eine größere Anzahl von Abbauschritten völlig eindeutige Analysenresultate liefert. Diese schon länger bekannte Methode ist kürzlich wesentlich verfeinert worden<sup>8</sup>, und es sollte möglich sein, die vorläufig

<sup>7</sup> U. L. RAJ BANDHARY, J. Biol. Chem. 243 (1968) 556.

<sup>8</sup> H. L. WEITH und P. T. GILHAM, Science 166 (1969) 1004.

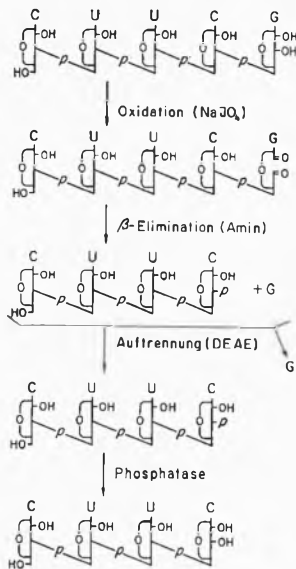


Abb. 6. Schrittweiser Abbau des Oligonukleotids CUUCG: erster Abbauprozess

noch sehr arbeitsaufwendige Prozedur vollständig zu automatisieren (das untersuchte Oligonukleotid würde dabei mit seinem 5'-Ende an ein unlösliches Trägermaterial gebunden).

Nach der Aufklärung aller Sequenzen der Oligonukleotide, welche einerseits durch  $T_1$ - und andererseits durch Pankreas-Ribonukleaseabbau entstanden sind, folgt nun die dritte Aufgabe: die Anordnung der verschiedenen Bruchstücke im ursprünglichen Molekül muß bestimmt werden. Eine gewisse Hilfe geben hier Überlappungen der beiden Klassen von Oligonukleotiden, aber wie aus Abb. 2 hervorgeht, gibt es schon in dem einfachen als Beispiel gewählten RNA-Molekül, das aus nur 14 Bausteinen besteht, sechs Möglichkeiten der Anordnung. Hier hilft nun nur die Methode des partiellen Abbaus: das untersuchte RNA-Molekül wird mit einer spezifischen Endonuklease (meist wird  $T_1$  verwendet) unter so milden Bedingungen behandelt, daß nur wenige aller vom betreffenden Enzym spaltbaren Phosphodiesterbindungen hydrolysiert werden<sup>9</sup>. Das entstehende fast immer sehr komplexe Gemisch großer Bruchstücke muß dann aufgetrennt werden, und nach erschöpfendem Abbau jedes Bruchstückes mit dem selben Enzym kann festgestellt werden, welche der schon bekannten Oligonukleotide nahe beieinander liegen. Da verschiedene der großen Bruchstücke einander gegenseitig überlappen, kann schließlich eine eindeutige Anordnung abgeleitet werden. Abb. 7 zeigt, wie viele partielle Abbauprodukte einer ribosomalen 5S-RNA, bestehend aus 125 Nukleotiden, tatsächlich untersucht werden mußten, um die Sequenz rekonstruieren zu können<sup>10</sup>.

<sup>9</sup> J.R. PENSWICK und R.W. HOLLEY, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 53 (1965) 543.

<sup>10</sup> B.G. FORGET und S.M. WEISSMAN, *Science* 158 (1967) 1695.

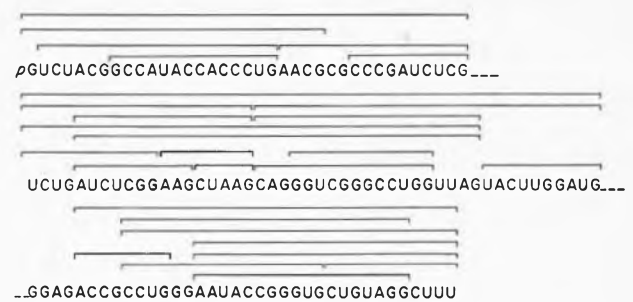


Abb. 7. Struktur der 5S-ribosomalen RNA aus KB-Zellen: Zusammenstellung der durch partiellen Abbau mittels Ribonuklease  $T_1$  gewonnenen großen Oligonukleotide<sup>10</sup>

Mittels der bisher erwähnten Methoden lassen sich Ribonukleinsäuren relativ kleiner Kettenlänge aufklären. Es ist aber von großer Bedeutung, Sequenzen von größeren Molekülen zu kennen. Biologisch sehr interessante Ribonukleinsäuren sind beispielsweise die Genome von RNA-Viren. Dabei stellen die einfachen RNA-Bakteriophagen ein besonders gut zu handhabendes Untersuchungsobjekt dar. In groben Zügen zusammengefaßt hat ein solches Molekül folgende Aufgaben zu erfüllen: es dient als «messenger», der nicht nur die Bildung von virusspezifischen Proteinen an sich codiert, sondern auch deren Bildungsrate reguliert; es wird vom virusinduzierten Replikationsenzym spezifisch als Matrize erkannt und tausendfach vermehrt, und schließlich geht es als Strukturelement in ein Viruspartikel ein, aus welchem es sich bei der Infektion auf noch völlig ungeklärte Weise herauslösen muß, um in die Wirtszelle einzudringen. Da das ganze Molekül mit seinen rund 3500 Nukleotiden zur direkten Sequenzanalyse viel zu kompliziert ist, müssen auf irgendeine Weise relativ kurze Segmente gewonnen werden, die dann der Strukturaufklärung zugänglich sind. Die Arbeitsgruppe von SANGER geht bei der Analyse von R17 RNA in der Weise vor, daß  $P^{32}$ -markierte RNA unter sehr milden Bedingungen mit Nuklease behandelt wird. Das resultierende, äußerst komplexe Gemisch von Hunderten von Fragmenten wird entweder (für größere Fragmente) mittels Elektrophorese in Polyacrylamid-Gelen der Größe nach aufgetrennt, oder aber (für kleinere Fragmente) einer besonderen Art der Fingerprint-Technik unterworfen, bei welcher in der zweiten Dimension auf einer DEAE-Schicht mittels Oligonukleotiden eine «Verdrängungschromatographie» (Homochromatographie) durchgeführt wird<sup>11</sup>. Auf diese Weise konnten wichtige Teilregionen aus dem R17-Genom analysiert werden<sup>12, 13, 14</sup>. Diese Methode ist aber mit Nachteilen belastet: es gelingt nur ausnahmsweise, Fragmente völlig rein zu erhalten, und im

<sup>11</sup> G.G. BROWNLEE, F. SANGER und B.G. BARRELL, *J. Mol. Biol.* 34 (1968) 379.

<sup>12</sup> J.M. ADAMS, P.G.N. JEPPESEN, F. SANGER und B.G. BARRELL, *Nature* 223 (1969) 1009.

<sup>13</sup> J.N. NICHOLS, *Nature* 225 (1970) 147.

<sup>14</sup> J.M. ADAMS und S. CORY, *Nature* 227 (1970) 570.



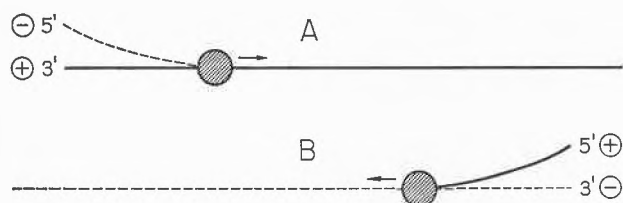


Abb. 8. Schema der Arbeitsweise von Q $\beta$ -RNA-Replikase; A: Synthese eines Minusstranges, B: Synthese eines Plusstranges

allgemeinen kann nicht herausgefunden werden, aus welcher Region der RNA ein solches Fragment stammt.

Im Falle des Bakteriophagen Q $\beta$  ist es uns nun möglich gewesen, mit Hilfe des oben erwähnten virusinduzierten Replikationsenzym, welches wir in unserem Laboratorium nach einer im wesentlichen bereits von AUGUST<sup>15</sup> beschriebenen Methode in größeren Mengen rein herstellen, relativ kurze Q $\beta$ -RNA-Segmente zu synthetisieren, welche direkt der Sequenzanalyse zugänglich sind und deren Lage im Virus-Genom eindeutig bestimmt ist<sup>2,3</sup>. In Abb.8 ist sehr vereinfacht und schematisiert die Wirkungsweise dieses Enzyms dargestellt. Es bindet in einem ersten Reaktionsablauf das 3'-Ende der Virus-RNA (als Plusstrang bezeichnet) und synthetisiert einen Komplementärstrang (Minusstrang) antiparallel, d.h. vom 5'-Ende her beginnend. Im zweiten Reaktionsablauf dient dann der neugebildete Minusstrang wiederum als Matrize zur Synthese eines Plusstranges<sup>16</sup>. Das erste Ziel war es nun, kurze Segmente relativ homogener Länge vom 5'-Ende des Plus- und des Minusstranges zu synthetisieren (durch die Sequenzaufklärung des letzteren erhält man dank der Komplementarität Aufschluß über die Sequenz am 3'-Ende des Plusstranges). Beide

Synthesen ließen sich mit der prinzipiell gleichen Versuchsanlage ausführen (siehe Abb. 9). Verschiedene Arbeiten<sup>17,18,19</sup> hatten gezeigt, daß beide komplementären Stränge am 5'-Ende mit Purinnukleotiden (G und A) beginnen. Diese Tatsache wurde zur Synchronisierung der Enzymreaktion ausgenutzt. Matrize und Enzym werden in Gegenwart von GTP und ATP vorinkubiert; dabei finden alle Enzymmoleküle eine Matrize, binden sie in der richtigen Art und Weise und beginnen mit der Synthese des Komplementärstranges. Es dauert einige Minuten, bis diese Initiationsphase von allen Enzymmolekülen durchlaufen ist; die Verlängerung der Kette wird an der Stelle hintangehalten, an der das erste Pyrimidinnukleotid eingesetzt werden muß. Bei Zugabe von CTP und UTP startet die Kettenelongation synchron. Nach 30 Sekunden bei 20° wird die Reaktion schlagartig unterbrochen; während dieser Zeit ist eine Kette von etwa 170 Nukleotiden synthetisiert worden (bei normaler Temperatur von 37° und optimaler Konzentration an Triphosphaten würde während dieser Zeit eine rund 7 mal längere Kette synthetisiert). Nach Elimination der Triphosphate, des Proteins und der Matrizen-RNA wird das RNA-Segment in einem minimalen Reaktionsvolumen von rund 3  $\mu$ l enzymatisch abgebaut. Es muß radioaktiv markiert sein mit äußerst hoher spezifischer Aktivität, da es nur ein Bruchteil von einem Mikrogramm ausmacht. Die im Phosphat in  $\alpha$ -Stellung markierten Nukleosidtriphosphate, die als Substrat für das Replikationsenzym verwendet werden (Abb.10), müssen daher nach einem speziell adaptierten Verfahren synthetisiert werden. Auch weiter im Innern des Genoms liegende radioaktiv markierte Segmente können gewonnen werden, indem man die synchronisierte Enzymreaktion zunächst während einer gewissen Zeit in Gegenwart von unmarkierten Nukleosid-Triphosphaten ablaufen läßt, und dann erst radioaktives Substrat zusetzt.

Auch abgesehen davon, daß auf diese Weise isotopisch reine Segmente von bekannter Lage im Genom

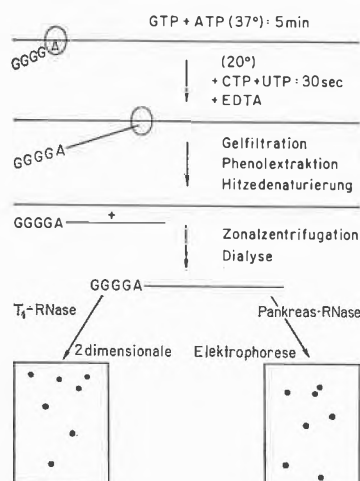


Abb. 9. Versuchsanordnung zur Gewinnung und Analyse kurzer RNA-Segmente ungefähr homogener Kettenlänge vom 5'-Ende von Q $\beta$ -RNA (Plus- oder Minusstrang)

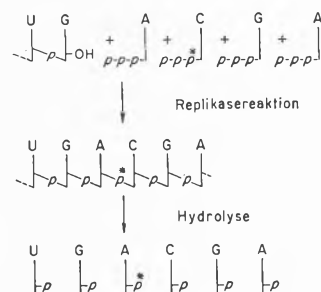


Abb. 10. Übertragung von radioaktiv markiertem Phosphat von der 5'-Stellung eines Nukleosid-Triphosphates auf die 3'-Stellung seines nächsten Nachbarn zur Linken

<sup>15</sup> L.EOYANG und J.T.AUGUST, *Methods Enzymology* XII, *Nucleic Acids*, Part B (1968) 530.

<sup>16</sup> G.FEIX, R.POLLET und C.WEISSMANN, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 59 (1968) 145.

<sup>17</sup> R.DE WACHTER und W.FIERS, *Nature* 221 (1969) 233.

<sup>18</sup> H.L.WEITH, G.L.ASTERIADIS und P.T.GILHAM, *Science* 160 (1968) 1459.

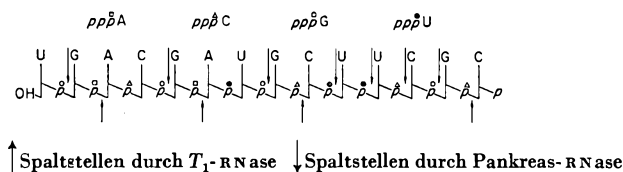
<sup>19</sup> J.T.AUGUST, A.K.BANERJEE, L.EOYANG, M.T.FRANZE DE FERNANDEZ, K.HORI, C.H.KUO, U.RENSING und L.SHAPIRO, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.* 33 (1968) 73.

| Markierung mit | Markiertes Nukleotid<br>nach alkalischer Hydrolyse | Deduktion |
|----------------|----------------------------------------------------|-----------|
| 1. GTP         | C                                                  | CG        |
| 2. CTP         | 1 G, 1 U                                           | UCG [C]   |
| 3. UTP         | 1 U, 1 C                                           | CUUCG [C] |

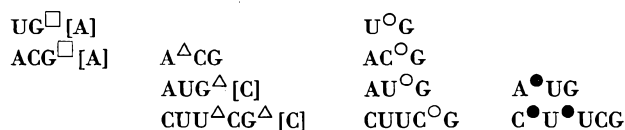
Abb. 11. Sequenzbestimmung des Oligonukleotids CUUCG mit Hilfe der Analyse der nächsten Nachbarn (vgl. Abb. 10). Das Symbol in eckiger Klammer bedeutet ein Nukleotid, welches auf das endständige G ein radioaktives Phosphat überträgt, aber selber nicht zum Oligonukleotid gehört

gewonnen werden können, bietet die Sequenzanalyse an solchen *in vitro* hergestellten Molekülen eine Reihe von Vorteilen. Beispielsweise kann man bei der Synthese so vorgehen, daß nur eines der vier Nukleosid-Triphosphate radioaktiv markiert ist. Man gewinnt dann wichtige Informationen über die Nachbarn jedes Nukleotids. Abb. 10 zeigt, daß das markierte Phosphat, von der 5'-Stellung eines Nukleosid-Triphosphates in die RNA eingeführt, nach deren Abbau in der 3'-Stellung des Nachbarn zur Linken erscheint. (Das Prinzip dieser Analyse der nächsten Nachbarn ist erstmals beim Studium von DNA-Polymerase angewandt worden<sup>20</sup>.) Wir stellen jeweils vier verschiedene Präparate derselben RNA-Region her, wobei zu jeder Synthese immer nur eines der vier Substrate radioaktiv markiert ist. Aus Abb. 11 ist ersichtlich, daß aus der Markierung der Nachbarn eindeutig die Sequenz einfacher Oligonukleotide hervorgeht, ohne daß zu den weiter oben beschriebenen Abbaumethoden gegriffen werden muß. Auch für komplizierte Bruchstücke ergeben sich so wichtige Anhaltspunkte über die Struktur. Vielleicht noch wertvoller ist die Information über die nächsten Nachbarn zur Aufklärung der Anordnung der Oligonukleotide innerhalb des ganzen Moleküls (siehe Abb. 12), da man von jedem Oligonukleotid weiß, mit welchem Nukleotid das Nachbaroligonukleotid zur Rechten beginnt. Damit besteht im gezeigten Beispiel nur eine einzige Anordnungsmöglichkeit. Natürlich gibt diese Analyse der nächsten Nachbarn nur bei kurzen RNA-Segmenten eine eindeutige Antwort über die Anordnung der Fragmente.

Nun erlaubt aber unsere Analysentechnik, auch für längere Segmente zusätzliche Information über die Stellung der Oligonukleotide zu erhalten, durch die Untersuchung der sequentiellen Synthese des Segments. Das Prinzip ist dabei folgendes: Nach dem Start der enzymatischen Synthese wird alle fünf Sekunden ein Teil des Reaktionsgemisches entnommen und die Kettenverlängerung gestoppt. Durch Analyse aller verschiedenen langen Syntheseprodukte kann errechnet werden, wann jedes Oligonukleotid synthetisiert wird, woraus seine ungefähre Lage im ursprünglichen Molekül hervorgeht.



#### 1. Katalog der $T_1$ -RNase-Oligonukleotide



#### 2. Anordnung

Einzige Möglichkeit



Andere Möglichkeiten ausgeschlossen durch



Abb. 12. Beispiel einer RNA-Sequenzaufklärung mit Hilfe der Analyse der nächsten Nachbarn (vgl. mit Abb. 2 und 11). Gezeigt ist das Markierungsmuster, welches resultiert, wenn vier verschiedene Präparate des gleichen RNA-Segments hergestellt werden, wobei bei der Synthese immer nur eines der vier Nukleosid-Triphosphate markiert ist. Es ist leicht ersichtlich, daß die Sequenz aller Oligonukleotide eindeutig aus dem Markierungsmuster hervorgeht, welches überdies nur eine einzige Anordnung der Oligonukleotide erlaubt

Auf diese Weise war es möglich, ein 175 Nukleotide umfassendes Segment vom 5'-Ende von Q $\beta$ -RNA aufzuklären (Abb. 13)<sup>21</sup>, wobei zunächst lediglich die relative Lage zweier Fragmente ( $T_{12}$  und  $T_{23}$ ) ungeklärt blieb. Es genügte daher, einige wenige durch partiellen  $T_1$ -Ribonuklease-Abbau hervorgegangene Stücke zu untersuchen, um diese Unsicherheit beizulegen und um die schon zuvor bestimmte Anordnung aller andern Fragmente zu bestätigen.

Überdies ist es gelungen, die Sequenz von 52 Nukleotiden vom 3'-Ende aufzuklären<sup>22</sup>; von weiteren 150 bzw. 100 Nukleotiden des 5'- bzw. des 3'-Endes ist die Analyse schon weit vorangetrieben worden. Es erscheint durchaus möglich, Segmente von insgesamt mindestens 500 Nukleotiden an beiden Enden der RNA mit Hilfe der beschriebenen Methoden analysieren zu können. Die Sequenzanalyse im Innern des RNA-Moleküls wird aber zunehmend schwieriger, da die Synchronie der Enzymreaktion sich bei längeren Synthesenzeiten verschlechtert. Unter Zuhilfenahme einiger weiterer Methoden erscheint aber im Prinzip die Möglichkeit der Sequenzaufklärung des gesamten Q $\beta$ -Genoms als gegeben.

<sup>20</sup> F. JOSSE, A. D. KAISER und A. KORNBERG, *J. Biol. Chem.* 236 (1961) 864.

<sup>21</sup> M. A. BILLETER, J. E. DAHLBERG, H. M. GOODMAN, J. HINDLEY und C. WEISSMANN, *Nature* 224 (1969) 1083.

<sup>22</sup> H. M. GOODMAN, M. A. BILLETER, J. HINDLEY und C. WEISSMANN, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.* 67 (1970) 921.



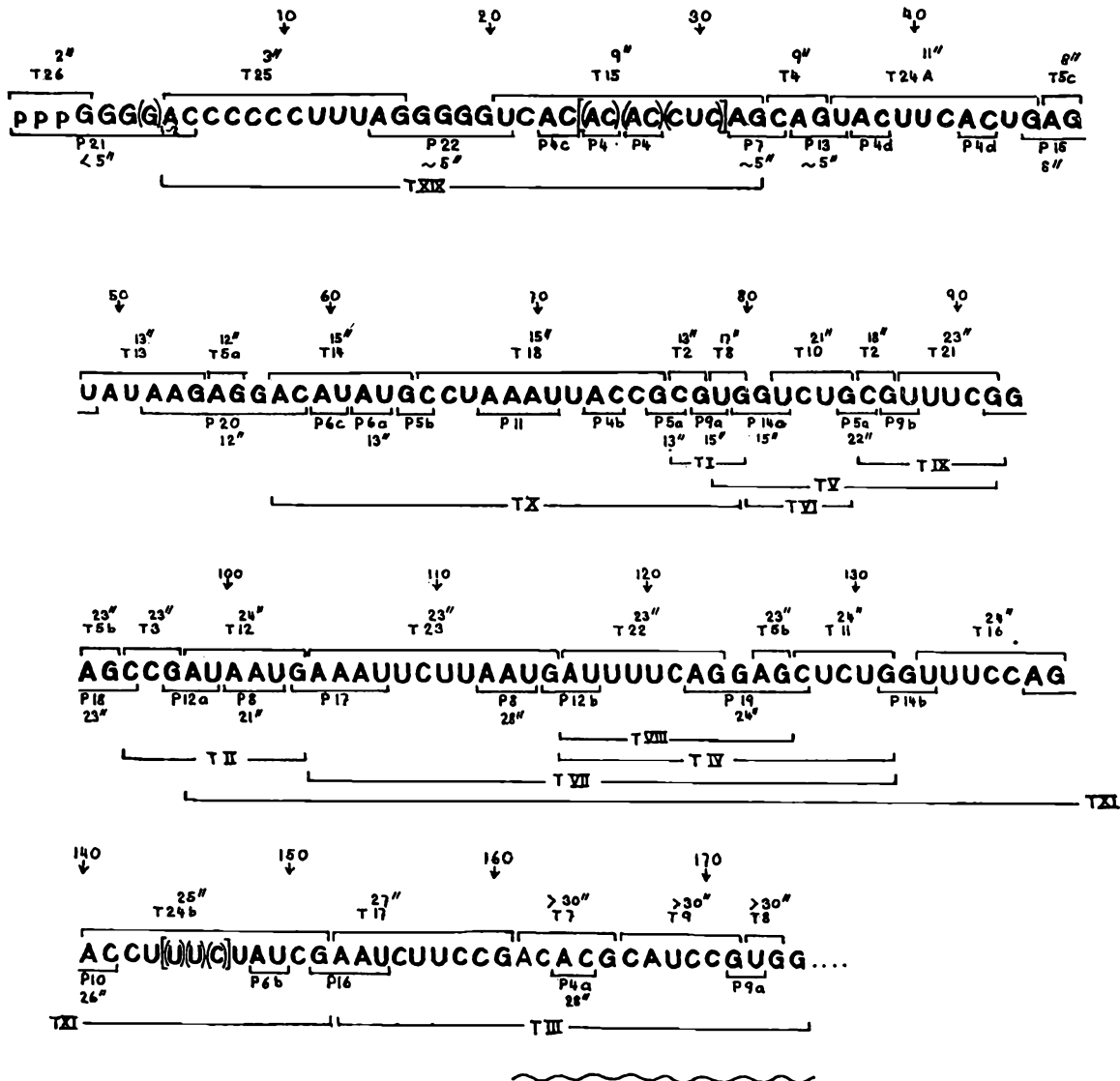


Abb. 13. Nukleotidsequenz des 5'-terminalen Endes von Q $\beta$ -RNA. Die durch vollständigen Abbau mit T<sub>1</sub>- bzw. pankreatischer Ribonuklease entstandenen Oligonukleotide sind mit T bzw. P, gefolgt von einer arabischen Zahl, bezeichnet. Bei jedem Oligonukleotid ist angegeben, zu welcher Zeit nach dem Start der Enzymreaktion es synthetisiert wird (extrapolierter Wert für die Zeit, bei welcher 0,5 Mol des Oligonukleotids gebildet ist). Die durch partiellen Abbau mit T<sub>1</sub>-RNase gewonnenen langen Oligonukleotide sind mit T, gefolgt von einer römischen Zahl, bezeichnet.

Abschließend sei bemerkt, daß die Sequenzanalyse unter Zuhilfenahme eines RNA-synthetisierenden Enzyms in Zukunft auch auf andere Systeme wird ausgeweitet werden können. Mit Hilfe von RNA-Polymerasen, die als Matriz e Deoxyribonukleinsäuren verwenden, wird es möglich sein, Sequenzen der letzteren aufzuklären, was bisher praktisch nicht möglich war, da noch

keine Methoden gefunden worden sind, DNA-Moleküle an spezifischen Stellen zu spalten. Abgesehen von vielen Viren besteht das Genmaterial aller Organismen aus DNA. Es liegt daher auf der Hand, wie bedeutungsvoll es ist, mindestens Teile der Struktur solcher Genome aufzuklären zu können.

## 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

# Carbohydrates of Bovine $\alpha$ -Lactalbumin Preparations\*

## Summary

D-mannose, D-galactose, 2-acetamido-2-deoxy-D-galactose, 2-acetamido-2-deoxy-D-glucose and N-acetyl neuraminic acid have been identified in preparations of bovine  $\alpha$ -lactalbumin. The preparations were fractionated by ion-exchange chromatography in an attempt to determine the origin of the carbohydrates. The existence of two minor components associated with  $\alpha$ -lactalbumin, and differing markedly in their carbohydrate composition, is suggested. One component contained most of the carbohydrates in the preparations, and appeared similar to that isolated by BARMAN<sup>1</sup> whilst the other minor component contained principally hexosamine, and appeared similar to that isolated by GORDON *et al.*<sup>2</sup>

## Introduction

The presence of hexosamine on a minor component of  $\alpha$ -lactalbumin was reported by GORDON *et al.*<sup>2</sup> and since the completion of the present work, BARMAN<sup>1</sup> has identified mannose, fucose, galactose, galactosamine, glucosamine and N-acetyl neuraminic acid on a minor component of  $\alpha$ -lactalbumin isolated by ion-exchange chromatography. In this investigation we have fractionated  $\alpha$ -lactalbumin preparations by ion-exchange chromatography in an attempt to determine the origin of the carbohydrates in the preparation. A brief description of this work has been reported previously<sup>3</sup>.

## Experimental

All milk samples were from different individual cows which were known to be free of bacterial infections of the udder.  $\alpha$ -lactalbumin was prepared by the method of ASCHAFFENBURG<sup>4</sup> and by ammonium sulphate fractionation followed by separation on Sephadex G-100 (Pharmacia, Uppsala, Sweden). The  $\alpha$ -lactalbumin preparations were purified by ion-exchange chromatography on diethylaminoethyl cellulose, DE-52 (W. and R. BALSTON, Maidstone) using the method of BRODBECK *et al.*<sup>5</sup>

All samples were dialysed for 5 days at 4° against tap-water which was changed twice daily, to remove any small molecules, including free carbohydrates. The samples were then evaporated to dryness and stored over P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> for 12 h. Carbohydrate analysis was performed by gas-liquid chromatography of the trimethyl silyl derivatives of the methyl glycosides<sup>6,7</sup> released on methan-

olysis (4 h at 80° in 0.64 M HCl in anhydrous methanol). Carbohydrate analysis prior to methanolysis showed that all the samples were free of unbound carbohydrates.

Polyacrylamide gel disc electrophoresis (tris/glycine, pH 8.1) was performed on all the  $\alpha$ -lactalbumin preparations using a method based on those of ORNSTEIN<sup>8</sup> and DAVIES<sup>9</sup>.

## Results

The carbohydrate analysis showed that D-mannose, D-galactose, 2-acetamido-2-deoxy-D-glucose and 2-acetamido-2-deoxy-D-galactose were present in all samples of  $\alpha$ -lactalbumin (Table I). N-acetyl neuraminic acid was detected in relatively small amounts in only 3 of the 5 samples analysed. On polyacrylamide gel disc electrophoresis, all preparations showed one major band and a faster moving minor band. No other bands were detected in samples 4 and 5, but in samples 1 and 2, a slower moving band was also detected.

The ion-exchange chromatography elution profiles (Fig. 1) show that all the preparations contained one major peak with minor peaks being eluted immediately before and after this major peak. It was established by gel electrophoresis that the main peak (fraction C) was  $\alpha$ -lactalbumin, fraction B contained the slower moving band, fraction D contained both the main peak and the faster moving component, and fraction E contained only the faster moving minor band.

Carbohydrate analysis of the individual fractions (Table II) showed that there were comparatively high values for D-galactose, 2-acetamido-2-deoxy-D-galactose and 2-acetamido-2-deoxy-D-glucose in fraction D and, in some samples, in fraction E. The values for the carbohydrates in fraction B were high, whilst those in the main  $\alpha$ -lactalbumin fraction, C, contained low concentrations of carbohydrates.

## Discussion

Our experiments confirm that there are carbohydrates present in preparations of  $\alpha$ -lactalbumin and suggest that the carbohydrates are present in minor components associated with the main  $\alpha$ -lactalbumin molecule, which appears to be devoid of carbohydrates. These results are in general agreement with those of GORDON *et al.*<sup>2</sup> and of BARMAN<sup>1</sup>. There was quite a variation between samples in the concentrations of carbohydrates but this is in

\* Received January 1, 1971.

<sup>1</sup> T. E. BARMAN, *Biochim. Biophys. Acta* 214 (1970) 242.

<sup>2</sup> W. G. GORDON, R. ASCHAFFENBURG, A. SEN and S. K. GHOSH, *J. Dairy Sci.* 51 (1968) 947.

<sup>3</sup> E. J. HINDLE and J. V. WHEELOCK, *Biochem. J.* 119 (1970) 14P.

<sup>4</sup> R. ASCHAFFENBURG, *J. Dairy Sci.* 51 (1968) 1295.

<sup>5</sup> U. BRODBECK, W. L. DENTON, N. TANAHASHI and K. E. EBNER, *J. Biol. Chem.* 242 (1967) 1391.

<sup>6</sup> J. R. CLAMP, G. DAWSON and L. HOUGH, *Biochim. Biophys. Acta* 148 (1967) 342.

<sup>7</sup> G. SINKINSON and J. V. WHEELOCK, *J. Dairy Res.* 37 (1970) 113.

<sup>8</sup> L. ORNSTEIN, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 121 (1964) 321.

<sup>9</sup> B. J. DAVIES, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 121 (1964) 404.

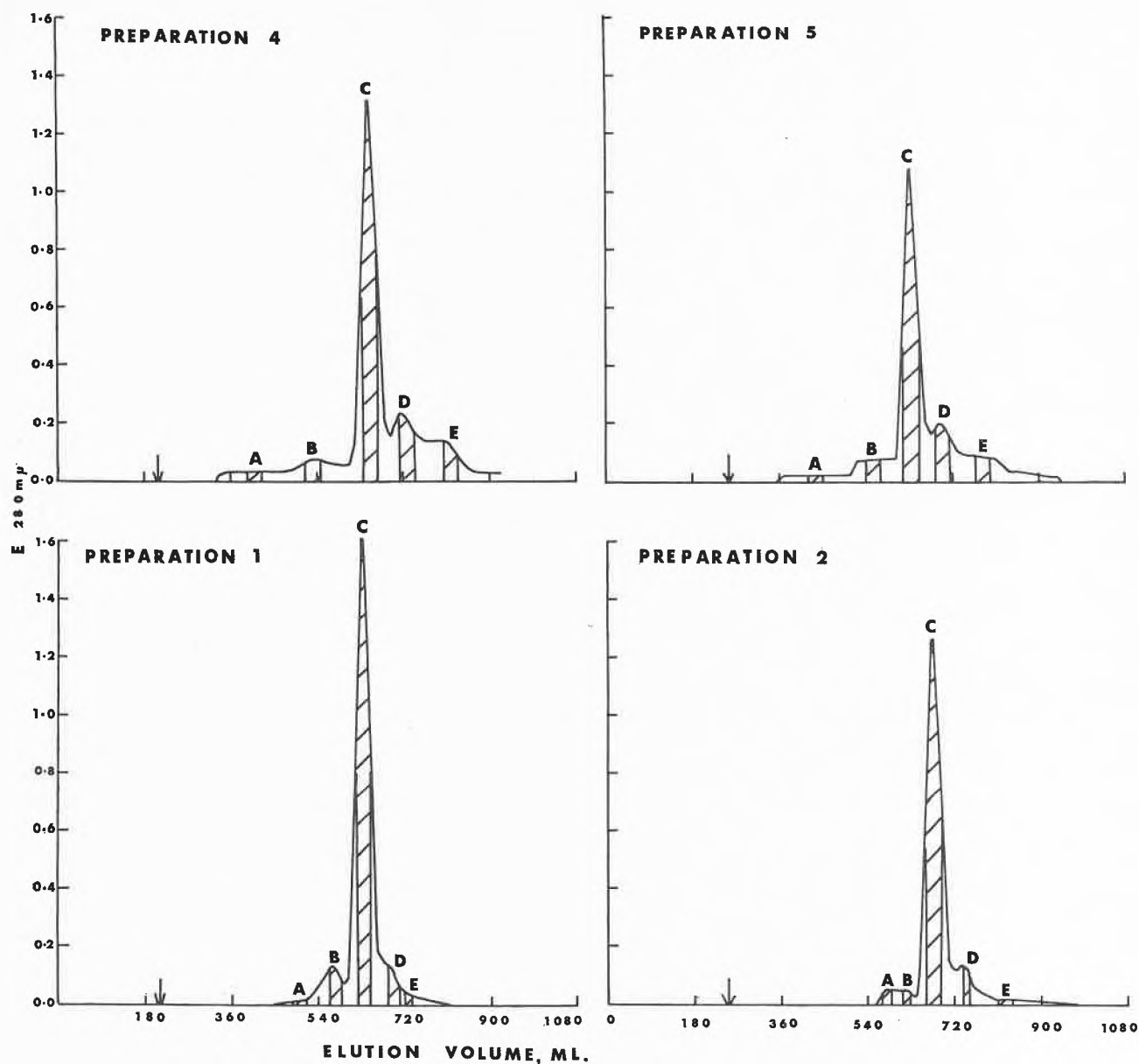


Fig. 1. Ion-exchange chromatography of  $\alpha$ -lactalbumin preparations. Details of the preparations are as shown in Table I. The proteins were eluted with a gradient of 20–250 mM tris-HCl containing 5 mM  $\text{MgCl}_2$  adjusted to pH 7.8. This was obtained by using 2 flasks each containing 500 ml buffer. The concentration of tris was 20 mM in the first flask and 388 mM in the second. Chromatography was performed at 4° and the fractions were monitored at 280  $m\mu$  against a buffer blank. The arrow marks the point at which the gradient was started. Those fractions which were analysed for carbohydrates are indicated by the shaded areas

Table I. Concentrations of carbohydrates in the  $\alpha$ -lactalbumin preparations

| $\alpha$ -lactalbumin preparation | D-mannose<br>% | D-galactose<br>% | 2-acetamido-2-deoxy-D-galactose<br>% | 2-acetamido-2-deoxy-D-glucose<br>% | N-acetyl neuraminic acid<br>% |
|-----------------------------------|----------------|------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| 1                                 | 0.86           | 0.29             | 0.51                                 | 0.29                               | 0.09                          |
| 2                                 | 0.49           | 0.18             | 0.04                                 | 0.05                               | 0.03                          |
| 3                                 | 0.06           | 0.11             | 0.22                                 | 0.11                               | 0.00                          |
| 4                                 | 0.36           | 0.05             | 0.07                                 | 0.09                               | 0.00                          |
| 5                                 | 0.50           | 0.14             | 0.20                                 | 0.35                               | 0.06                          |

Samples 1 and 2 were prepared by the method of ASCHAFFENBURG<sup>4</sup>.

Sample 3 was prepared by ammonium sulphate fractionation of whole milk followed by separation on Sephadex G-100.

Sample 4 was supplied by Nutritional Biochemicals Corporation, Cleveland (Ohio).

Sample 5 was supplied by Koch-Light Laboratories Ltd., Colnbrook (Bucks.).

Table II. Concentrations of carbohydrates in the fractions isolated by ion-exchange chromatography and which contain  $\alpha$ -lactalbumin. Details of the preparations are given in Table I

| $\alpha$ -lactalbumin preparation | fraction | D-mannose<br>expressed as a % of $\alpha$ -lactalbumin | D-galactose | 2-acetamido-2-deoxy-D-galactose | 2-acetamido-2-deoxy-D-glucose | N-acetyl neuraminic acid |
|-----------------------------------|----------|--------------------------------------------------------|-------------|---------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| 1                                 | B        | 1.60                                                   | 1.12        | 1.38                            | 4.40                          | 0.36                     |
|                                   | C        | 0.04                                                   | 0.07        | 0.02                            | 0.04                          | 0.00                     |
|                                   | D        | 0.15                                                   | 0.42        | 0.23                            | 0.24                          | 0.10                     |
|                                   | E        | 0.55                                                   | 0.86        | 0.42                            | 0.38                          | 0.00                     |
| 2                                 | B        | 3.06                                                   | 1.31        | 1.98                            | 1.13                          | 0.00                     |
|                                   | C        | 0.04                                                   | 0.04        | 0.06                            | 0.07                          | 0.00                     |
|                                   | D        | 0.11                                                   | 0.72        | 0.45                            | 0.51                          | 0.00                     |
|                                   | E        | 0.19                                                   | 0.61        | 1.55                            | 1.32                          | 0.00                     |
| 4                                 | B        | 0.14                                                   | 0.07        | 0.13                            | 0.44                          | 0.00                     |
|                                   | C        | 0.08                                                   | 0.11        | 0.09                            | 0.05                          | 0.00                     |
|                                   | D        | 0.16                                                   | 0.50        | 0.45                            | 0.32                          | 0.00                     |
|                                   | E        | 0.23                                                   | 0.63        | 1.50                            | 1.03                          | 0.00                     |
| 5                                 | B        | 1.49                                                   | 0.58        | 0.42                            | 0.73                          | 0.00                     |
|                                   | C        | 0.07                                                   | 0.05        | 0.05                            | 0.07                          | 0.00                     |
|                                   | D        | 0.21                                                   | 0.74        | 0.29                            | 0.38                          | 0.00                     |
|                                   | E        | 0.14                                                   | 0.31        | 0.32                            | 0.17                          | 0.00                     |

The values have been calculated on the assumption that the protein is  $\alpha$ -lactalbumin.

general agreement with information obtained for various other glycoproteins.

A number of investigations have shown that there is a minor component associated with  $\alpha$ -lactalbumin which moves faster than the main component on electrophoresis at a range of pH values (WETLAUFER<sup>10</sup>, by paper electrophoresis, pH 7.5; ASCHAFFENBURG and DREWRY<sup>11</sup>, by paper electrophoresis, pH 8.6; GORDON *et al.*<sup>2</sup>, by paper electrophoresis, pH not stated; KRONMAN and VITOLS<sup>12</sup>, by starch gel electrophoresis, pH 8.55). This is probably the same minor component which we have identified in fractions D and E obtained by ion-exchange chromatography.

On the other hand, the component in fraction B, which was eluted prior to the main  $\alpha$ -lactalbumin peak on ion-exchange chromatography (pH 7.8) moved more slowly than the main component on gel electrophoresis (pH 8.1). Recently, BARMAN<sup>1</sup> has isolated an  $\alpha$ -lactalbumin component which showed similar characteristics on ion-exchange chromatography (pH 8.5) and on gel electrophoresis (pH 8.6). This behaviour under approximately similar conditions differs from the minor components isolated by GORDON *et al.*<sup>2</sup> and so it is unlikely to be the same as that isolated by the other workers. In fact, there was a faster-moving component on the gel electrophoresis of BARMAN's  $\alpha$ -lactalbumin preparation. This was not eluted from the ion-exchange column possibly because the concentration of the buffer was too low (i.e. 100 mM tris). In our experiments the concentration of the buffer was approximately 250 mM tris when the minor component in fraction D was eluted. This evidence suggests that the minor component which we isolated

in fraction B is probably the same as that studied by BARMAN<sup>1</sup> and that the faster-moving component, which he observed on gel electrophoresis is the same as that isolated by us in fractions D and E.

The results for the concentrations of carbohydrates present in fraction B are similar to those of BARMAN<sup>1</sup> with the exception that fucose was not identified. The concentration of carbohydrates in this fraction, however, are markedly higher than those obtained from the minor component eluted in fractions D and E. This minor component has relatively higher concentrations of 2-acetamido-2-deoxy-D-galactose, 2-acetamido-2-deoxy-D-glucose and D-galactose, which is in agreement with GORDON *et al.*<sup>2</sup>, who reported the presence of 1% hexosamine on a minor component of  $\alpha$ -lactalbumin. The minor component isolated by BARMAN, however, contained approximately 5% hexosamine, which is further evidence for the difference between the minor components of BARMAN<sup>1</sup> and of GORDON *et al.*<sup>2</sup>

In conclusion, we believe that there may be at least 2 minor components accompanying  $\alpha$ -lactalbumin which contain carbohydrates, but which differ in their carbohydrate composition.

#### Acknowledgements

We are grateful to the Agricultural Research Council for a grant to purchase the Pye Series 104 Gas Chromatograph, and to Dr. K. BREW of the University of Leeds for gifts of  $\alpha$ -lactalbumin and for helpful discussions. One of us (E.J.H.) thanks the University of Bradford for a Research Studentship.

By E. J. HINDLE\* and J. V. WHELOCK

School of Biological Sciences, The University, Bradford (Yorkshire BD7 1DP, Great Britain)

<sup>10</sup> D. B. WETLAUFER, *C. R. Trav. Lab. Carlsberg* 32 (1961) 125.

<sup>11</sup> R. ASCHAFFENBURG and J. DREWRY, *Biochem. J.* 65 (1957) 273.

<sup>12</sup> M. J. KRONMAN and R. VITOLS, unpublished data cited by M. J. KRONMAN and R. E. ANDREOTTI, *Biochemistry* 3 (1964) 1145.

\* Present address: Department of Biochemistry, The Queen Elizabeth Hospital, Edgbaston, Birmingham 15.

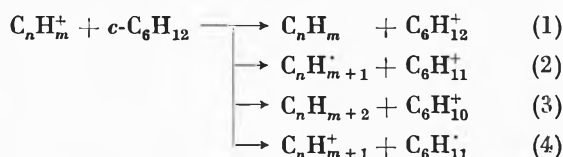
# Sur la possibilité de relier le spectre de masse à la fragmentation radiolytique par le calcul matriciel\*

## Summary

A new semi-empirical relation is proposed to relate the radiolytic ionic fragmentation in the vapor phase to the mass spectrum of hydrocarbons. Extensive use is made of the cross sections of the various ion-molecule reactions of the fragment ions. Numerical calculation are carried out for cyclohexane.

Le présent travail se propose d'examiner un modèle semi-empirique de liaison entre la fragmentation observée dans les hydrocarbures en spectrométrie de masse et en radiolyse en phase vapeur. Admettons que la fragmentation initiale soit identique en spectrométrie de masse à haute énergie (70 eV) et en radiolyse, comme l'a suggéré PLATZMAN<sup>1</sup>, et comme l'ont démontré LIAS et AUSLOOS dans le cas particulier de la formation de  $C_4H_8^+$  à partir de  $c-C_6H_{12}^+$ <sup>2</sup>. Dans un tel cas le nombre de ions formés en radiolyse sera supposé proportionnel à l'intensité  $I$  du pic correspondant dans le spectre de masse.

Tout ion de fragmentation réagit avec la molécule mère selon des réactions ion-molécule. Dans le cas du cyclohexane, les réactions de ses ions de fragmentation ont été déterminées par ABRAMSON et FUTRELL<sup>3</sup> au spectromètre de masse tandem : à basse énergie (0,4 eV), elles se limitent aux quatre réactions (1) à (4) :



La réaction (4) ne se produit qu'avec les ions  $C_4H_8^+$  et avec une probabilité relative de l'ordre de 10%. Elle sera négligée dans la suite de ce travail.

L'absence de réactions de condensation ionique rend ce système particulièrement simple à étudier, car chaque fragment neutre d'origine ionique ne possède au maximum que trois précurseurs différents. Le rendement radiolytique  $G$  de chaque fragment neutre formé selon (1) à (3) sera la somme de trois termes :

$$G(C_nH_i) = k_1[C_nH_i^+] + k_2[C_nH_{i-1}^+] + k_3[C_nH_{i-2}^+] \quad (5)$$

Il existe autant de relations (5) que de produits  $C_nH_i$  formés en radiolyse. L'ensemble de toutes ces relations peut être condensé à l'aide d'une représentation matricielle.

Considérons tout d'abord l'ensemble des ions, radicaux, et molécules ayant le même nombre  $n$  d'atomes C. On peut définir un vecteur  $\tilde{I}_n$  dont les composantes  $I_{ni}$

sont les intensités relatives des pics  $C_nH_i^+$  du spectre de masse, et un vecteur  $\tilde{G}_n$  dont les composantes  $G_{nj}$  sont les rendements radiolytiques  $G$  des fragments  $C_nH_j$ , où  $i$  et  $j$  varient tous deux de 0 à  $2n+2$ . Si  $j$  est impair,  $C_nH_j$  est un radical dont on suppose qu'il se recombine intégralement au radical cyclohexyle, et dont le  $G$  se mesure par celui du cyclohexane substitué correspondant. Ce formalisme ne distingue pas les isomères :  $G(C_3H_7)$  comprend donc la somme des propyl- et isopropylcyclohexane, et donne la composante  $G_{37}$ . Si les fragments  $C_nH_j$  de radiolyse sont formés selon (1) à (3), les deux vecteurs  $\tilde{G}_n$  et  $\tilde{I}_n$  sont reliés l'un à l'autre par une matrice carrée  $\tilde{S}_n$  selon (6) dont les éléments  $S_{nij}$  sont proportionnels à la section efficace ou à la constante de vitesse de la réaction transformant le ion  $C_nH_i^+$  en fragment neutre  $C_nH_j$ .

$$\tilde{G}_n = \alpha \tilde{S}_n \tilde{I}_n \quad (6)$$

où  $\alpha$  est un facteur de proportionnalité indépendant de  $n$ ,  $i$  et  $j$ . La matrice  $\tilde{S}_n$  possède des éléments  $S_{nii}$  qui sont tous nuls sauf les éléments de la diagonale principale  $S_{nii}$  et les deux éléments immédiatement inférieurs  $S_{n,i+1,i}$  et  $S_{n,i+2,i}$ .

On évite la nécessité d'introduire le facteur  $\alpha$  en remplaçant  $\tilde{G}_n$ ,  $\tilde{I}_n$  et  $\tilde{S}_n$  par leurs valeurs relatives  $\tilde{G}'_n$ ,  $\tilde{I}'_n$  et  $\tilde{S}'_n$  tels que

$$G'_{nj} = G_{nj} / \sum_j G_{nj}, \quad I'_{ni} = I_{ni} / \sum_i I_{ni}, \quad S'_{nji} = S_{nji} / \sum_i S_{nji}.$$

Dans ce cas les vecteurs  $\tilde{G}'$  et  $\tilde{I}'$  sont reliés par la relation

$$\tilde{G}'_n = \tilde{S}'_n \tilde{I}'_n.$$

L'applicabilité d'un tel formalisme peut être testée dans le cas de la fragmentation ionique du cyclohexane dont les sections efficaces des réactions (1) à (4) ont été déterminées<sup>3</sup>. Ce modèle ne peut être appliqué qu'aux fragments radiolytiques d'origine ionique formés par (1) à (3). Il ne peut donc décrire la formation des fragments en  $C_1$  et  $C_2$ , qui sont issus de la fragmentation initiale du ion moléculaire et non des réactions (1) à (3).

Avec  $n=3$ , si l'on suppose que tous les produits de radiolyse sont d'origine ionique, on a :

$$\tilde{G}_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0,03 \\ 0,04 \\ 0,70 \\ 0,12 \\ 0,31 \end{bmatrix} \quad \tilde{G}'_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0,03 \\ 0,04 \\ 0,59 \\ 0,10 \\ 0,25 \end{bmatrix} \quad \tilde{I}_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 238 \\ 11 \\ 620 \\ 239 \\ 132 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \tilde{I}'_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0,187 \\ 0,010 \\ 0,490 \\ 0,228 \\ 0,104 \\ 0 \end{bmatrix}$$

\* Présenté à l'assemblée de printemps de la Société Suisse de Chimie, 7 mai 1971 à Lausanne.

<sup>1</sup> R. L. PLATZMAN, *Radiation Res.* 17 (1962) 419.

<sup>2</sup> S. G. LIAS et P. AUSLOOS, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1840.

<sup>3</sup> F. P. ABRAMSON et J. H. FUTRELL, *J. Physic. Chem.* 71 (1967) 3791.

<sup>4</sup> M. COSANDEY, *Helv. Chim. Acta*, à l'impression.

Les valeurs numériques des  $G$  proviennent d'une publication antérieure<sup>4</sup>, celles des  $I$  sont tirées de la compilation de CORNU et MASSOT<sup>5</sup>. Les éléments de  $\tilde{S}_3$  ne sont pas tous connus. Les plus importants ont été déterminés par ABRAMSON et FUTRELL<sup>3</sup> et figurent dans le tableau suivant où ils sont indiqués en Å<sup>2</sup> pour des ions de 0,3 eV :

$$\tilde{S}_3 = \begin{matrix} & i = 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & j \\ \begin{pmatrix} \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \dots & 60 & 9 & 0 & 0 \\ \dots & 0 & 39 & 0 & 0 \\ \dots & 0 & 26 & 37 & 0 \end{pmatrix} & 5 \\ & 6 \\ & 7 \\ & 8 \end{matrix}$$

donc :

$$\tilde{S}'_3 = \begin{matrix} & j \\ \begin{pmatrix} \dots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \dots & 1 & 0,12 & 0 & 0 \\ \dots & 0 & 0,53 & 0 & 0 \\ \dots & 0 & 0,35 & 1 & 0 \end{pmatrix} & 5 \\ & 6 \\ & 7 \\ & 8 \end{matrix}$$

$$\tilde{S}'_3 \cdot \tilde{I}'_3 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ \text{n.d.} \\ \text{n.d.} \\ 0,53 \\ 0,13 \\ 0,18 \end{bmatrix} \quad \begin{matrix} \text{n.d. signifie} \\ \text{«non déterminé»} \end{matrix}$$

On constate que malgré la grossièreté du modèle, l'accord entre la valeur  $\tilde{G}'_3$  et  $\tilde{S}'_3 \tilde{I}'_3$  est satisfaisant en première approximation. Pour  $n = 4$  on a de même,

$$G_4 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0,45 \\ 0,10 \\ 0,32 \end{bmatrix} \quad \tilde{G}'_4 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0,52 \\ 0,11 \\ 0,37 \end{bmatrix} \quad \tilde{I}_4 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 340 \\ 1000 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \tilde{I}'_4 = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0,25 \\ 0,75 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Seuls les éléments de matrice pour lesquels  $i$  et  $j$  sont  $\geq 7$  sont connus, mais ils suffisent pour le cas présent.

<sup>5</sup> A. CORNU et R. MASSOT, *Compilation of Mass Spectral Data*, Heyden & Sons, London 1966.

$$\tilde{S}'_4 = \begin{matrix} i = 7 & 8 & 9 & 10 & j \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0,14 & 0 & 0 \\ 0 & 0,85 & \text{n.d.} & 0 \end{pmatrix} & 8 \\ & 9 \\ & 10 \end{matrix}$$

D'où :

$$\tilde{S}'_4 \cdot \tilde{I}'_4 = \begin{pmatrix} \dots \\ 0 \\ 0 \\ 0,25 \\ 0,10 \\ 0,64 \end{pmatrix} \begin{matrix} 6 \\ 7 \\ 8 \\ 9 \\ 10 \end{matrix}$$

L'écart entre  $\tilde{G}'_4$  et  $\tilde{S}'_4 \tilde{I}'_4$  provient du fait que le calcul de  $\tilde{S}'_4 \cdot \tilde{I}'_4$  ne distingue pas entre les deux ions  $1\text{-C}_4\text{H}_8^+$  et  $2\text{-C}_4\text{H}_8^+$  dont les abondances et les constantes de vitesse sont très différentes. En effet, globalement pour l'ensemble des réactions (1) à (4), les ions  $1\text{-C}_4\text{H}_8^+$  sont 62 fois plus réactifs<sup>3</sup> que les ions  $2\text{-C}_4\text{H}_8^+$ . Si l'on admet avec ABRAMSON et FUTRELL<sup>3</sup> qu'en radiolyse et en spectrométrie de masse, 80% des ions  $\text{C}_4\text{H}_8^+$  sont sous forme  $2\text{-C}_4\text{H}_8^+$ , et que la moitié de ces ions se neutralisent purement et simplement<sup>4</sup>, on obtient alors

$$\tilde{S}'_4 \cdot \tilde{I}'_4 = \begin{pmatrix} \dots \\ 1 \cdot 0,25 + 0,5 \cdot 0,8 \cdot 0,75 \\ 0,2 \cdot 0,14 \cdot 0,75 + 0,14 \cdot 0,8 \cdot 0,375 \\ 0,2 \cdot 0,85 \cdot 0,75 + 0,85 \cdot 0,8 \cdot 0,375 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \dots \\ 0,55 \\ 0,06 \\ 0,38 \end{pmatrix} \begin{matrix} j \\ 8 \\ 9 \\ 10 \end{matrix}$$

ce qui est en bon accord avec les valeurs expérimentales de  $\tilde{G}'_4$ . Dans le cas des réactions à  $n = 5$ , le rendement radiolytique des produits en  $\text{C}_5$  est trop faible pour pouvoir faire l'objet d'un calcul précis. De toute manière, le seul pic intense du spectre de masse est  $\text{C}_5\text{H}_9^+$ , et il lui correspond en radiolyse un seul produit en  $\text{C}_5$ , le  $n$ -pentane qui peut se former selon (2) à partir de ce dernier ion.

Il semble en résumé que, malgré son caractère peu élaboré, le modèle semi-empirique présenté ci-dessus permette de relier, au moins en première approximation, les résultats de radiolyse de ceux de spectrométrie de masse.

MAURICE COSANDEY

Institut de Chimie-Physique, EPF-Lausanne  
Avenue des Bains 31, Lausanne

## Absolute Konfiguration von Xanthophyll (Lutein)\*

### Summary

The chirality of xanthophyll (lutein) has been shown by chemical degradation and application of chiroptical methods to be 3R, 3'R, 6'R.

Alle  $\alpha$ -Carotinderivate, deren absolute Konfiguration bis heute bestimmt werden konnte, nämlich  $\delta$ -Carotin<sup>1</sup>,  $\alpha$ -Carotin<sup>2</sup>, Semi- $\alpha$ -carotinon<sup>3</sup>,  $\varepsilon$ -Carotin<sup>1,2</sup>, Zeinoxan-

thin (=  $\alpha$ -Cryptoxanthin)<sup>4</sup> und Crocoxanthin<sup>4</sup> weisen im  $\alpha$ -Ring (C-6 bzw. C-6') identische Konfiguration (R) auf.

Das wichtigste hydroxylierte  $\alpha$ -Carotin in höheren Pflanzen ist Xanthophyll (= Lutein) (I). Wir haben die Konfiguration seiner drei chiralen Zentren wie folgt festlegen können:

a) Zentrum C-6'<sup>5</sup>: Oxydation von Xanthophyll mit  $\text{NiO}_2$  und nachfolgende Destillation und Chromatogra-

\* Eingegangen am 13. Mai 1971.

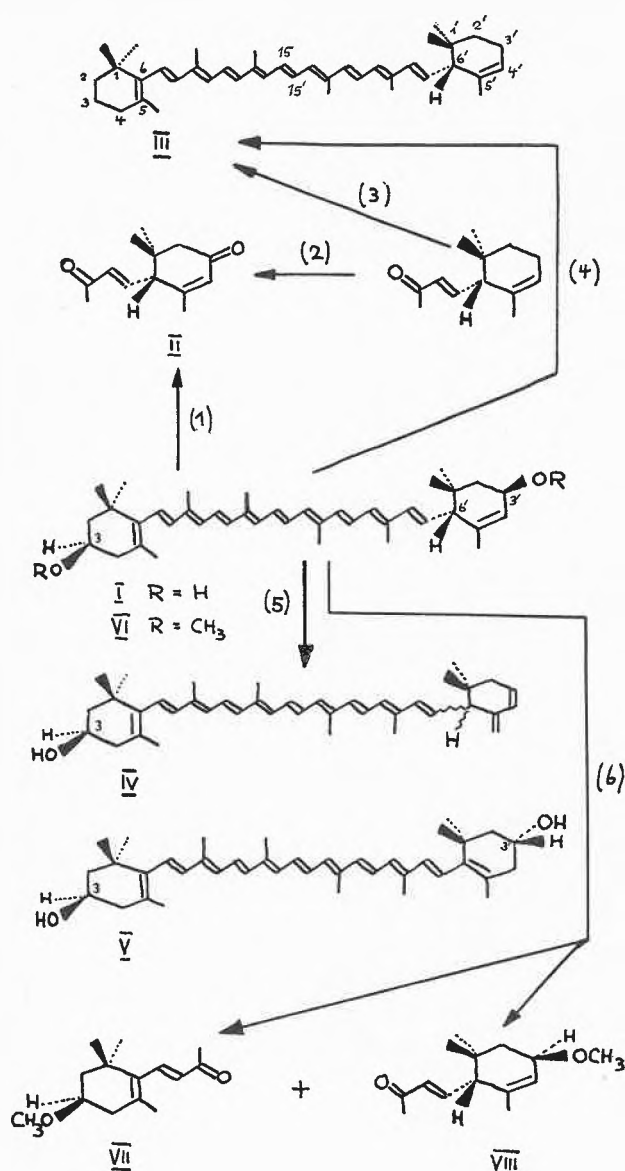
<sup>1</sup> R. BUCHECKER und C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 327.

<sup>2</sup> C. H. EUGSTER, R. BUCHECKER, CH. TSCHARNER, G. UHDE und G. OHLOFF, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1729.

<sup>3</sup> R. BUCHECKER, H. YOKOYAMA und C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1210.

<sup>4</sup> L. BARTLETT, W. KLYNE, W. P. MOSE, P. M. SCOPES, G. GALASKO, A. K. MALLAMS, B. C. L. WEEDON, J. SZABOLCS und G. TÓTH, *J. Chem. Soc. (C)* 1969, 2527.

<sup>5</sup> C. H. EUGSTER, *Angew. Chem.* 1970, 259.



Reaktionsschritte: (1)  $\text{NiO}_2$ , Benzol/Äther (1:1), 2 bis 3 Tage schütteln bis zur Entfärbung; (2) *t*-Butylchromat; (3) siehe <sup>6</sup>; (4) Ditosylat,  $\text{LiAlH}_4$  in Äther/Benzol; (5)  $\text{LiAlH}_4 + \text{AlCl}_3$  in Benzol/Äther (1:1); (6)  $\text{O}_2$ ,  $h\nu$ , Rose Bengale oder  $\text{NiO}_2$ , Benzol/Äther (1:1), bis zur Entfärbung

phie der ketonischen Produkte gab kristallines (+)-3-Oxo-α-jonon (II), ( $[\alpha]_D^{24} = +235^\circ$  in Alkohol;  $\lambda_{\text{max}}$  237,5 nm,  $\epsilon = 19300$ , in Alkohol; CD in Alkohol: 322 nm ( $\Delta\epsilon = -1,88$ ), 240 nm ( $\Delta\epsilon = +35,9$ ); IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1702 s, 1676 s, 1622 s  $\text{cm}^{-1}$ ). Dessen Chiralität ergab sich aus der Tatsache, daß (–)-α-Jonon, das seinerseits über eindeutige Schritte mit (–)-α-Carotin (ent-III) verknüpft ist<sup>6</sup>, bei der Oxydation mit *t*-Butylchromat<sup>7</sup> kristallines, partiell racemisiertes (–)-3-Oxo-α-jonon (ent-II) liefert ( $[\alpha]_D^{24} = -5,2^\circ$  in Alkohol;  $\lambda_{\text{max}}$  237,5 nm ( $\epsilon = 21200$ ), in Alkohol; CD in Alkohol ( $\Delta\epsilon$ ): 322

<sup>6</sup> CH. TSCHARNER, C. H. EUGSTER und P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 1676.

<sup>7</sup> V. PRELOG und M. OSGAN, *Helv. Chim. Acta* 35 (1952) 986.

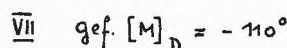
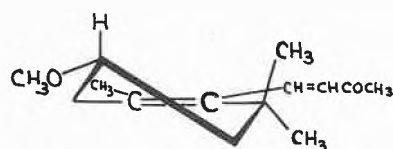


Abb. 1

nm ( $+0,056$ ), 239 nm ( $-1,53 \pm 0,5$ ); IR ( $\text{CCl}_4$ ) identisches Spektrum).

Ferner ließ sich (+)-Xanthophyll durch Reduktion seines Ditosylates in allerdings sehr geringer Ausbeute in (+)-α-Carotin (III) überführen.

Damit ergibt sich die Chiralität von (+)-Xanthophyll an C-6' zu R.

b) Zentrum C-3: Wenn man (+)-Xanthophyll mit  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  behandelt, so tritt Elimination der allylischen C-3'-Hydroxylgruppe und Racemisierung an C-6' ein. Das neue Carotinoid hat Struktur IV (Smp. 160°,  $\lambda_{\text{max}}$  in Dioxan ( $\epsilon$ ): 481 (127000), 453 (142000), 428 (94500), 331 (11600), 267 (34800) nm; sein CD stimmt mit 335 ( $\Delta\epsilon +2,3$ ), 279 ( $-14,2$ ), 244 ( $+10,7$ ), 227 ( $-8,0$ ), 213 ( $+8,15$ ) nm gut mit den Werten von Zeaxanthin (V), jedoch mit verminderten  $\Delta\epsilon$ -Werten, überein. Seine Chiralität konnte durch oxydativen Abbau am (+)-Xanthophylldimethyläther (VI) zu (–)-3-Methoxy-β-jonon (VII) und (+)-3-Methoxy-α-jonon (VIII) bestimmt werden. Das durch präparative Gaschromatographie abgetrennte VII ( $[\alpha]_D^{24} = -33^\circ \pm 4^\circ$  in Alkohol;  $\lambda_{\text{max}}$  289 ( $\epsilon = 8070$ ), 219 (8020), 209 (7470) nm, in Alkohol; CD in Alkohol: 347 ( $\Delta\epsilon +0,01$ ), 320 ( $-0,01$ ), 282 ( $+0,05$ ) nm; IR ( $\text{CCl}_4$ ): 1694 s, 1675 s, 1608 s  $\text{cm}^{-1}$ ) kann durch Anwendung der Millsschen Regel<sup>8</sup>, siehe Abb. 1, konfigurativ festgelegt werden. Demnach hat das Zentrum an C-3 R-Chiralität.

c) Zentrum C-3': Das in b) erwähnte (+)-3-Methoxy-α-jonon (VIII) wurde ebenfalls durch Gaschromatographie rein erhalten ( $[\alpha]_D^{24} = +288^\circ \pm 4^\circ$  in Alkohol;  $\lambda_{\text{max}}$  225 nm ( $\epsilon = 13000$ ), in Alkohol; CD ( $\Delta\epsilon$ ) 368 ( $-0,12$ ), 352 ( $-0,37$ ), 338 ( $-0,58$ ), 325,5 ( $-0,6$ ), 315 ( $-0,50$ ), 233 ( $+20,2$ ) nm, in Methylcyclohexan-iso-Pentan (3:1). Es enthält zwei Chiralitätszentren, nämlich das ursprüngliche C-6' und C-3' des Xanthophylls. Durch NMR-Analyse<sup>9</sup> ließ sich zeigen, daß Butenonseitenkette und Methoxyl am Cyclohexenring *trans* stehen. Zentrum C-3' des Xanthophylls hat demnach R-Konfiguration, und Xanthophyll ist 3R, 3'R, 6'R.

WEEDON *et al.*<sup>10</sup> haben kürzlich die absolute Konfiguration des (+)-Xanthophylls zu 3R, 3'S, 6'R angegeben. 3R folgte aus der Verknüpfung mit Zeinoxanthin und Zeaxanthin, 6'R aus der chiroptischen Korrelation mit

<sup>8</sup> E. L. ELIEL, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill, London 1962, S. 410.

<sup>9</sup> Die vollständige NMR-Analyse wird in der ausführlichen Arbeit wiedergegeben werden.

<sup>10</sup> D. GOODFELLOW, C. P. MOSS und B. C. L. WEEDON, *Chem. Comm.* 1970, 1578.

$\alpha$ -Carotin<sup>2</sup>, und 3'S wurde ohne chemischen Beweis aufgrund biogenetischer Überlegungen angenommen<sup>11</sup>.

Unsere auf unabhängigem Wege gewonnen Ergebnisse stimmen mit denen von WEEDON *et al.*<sup>10</sup> bezüglich der Zentren C-3 und C-6' überein. Sie bestätigen die Brauchbarkeit des ORD-Additionsverfahrens bei Carotinoiden<sup>4</sup>. Der Widerspruch bezüglich des Chiralitätszentrums C-3' könnte darauf zurückzuführen sein, daß in unserem Methylierungsschritt (K-*t*-Butylat, *t*-Butanol/Benzol, CH<sub>3</sub>I) eine Konfigurationsumkehr eingetreten ist. Wir glauben, dies ausschließen zu können, da einerseits bei Verwendung von deuteriertem *t*-Butanol kein D in Xanthophylldimethyläther eingebaut wird und andererseits Methylierung mit Ag<sub>2</sub>O, Chloroform, CH<sub>3</sub>I

oder BaO, DMF/DMSO, CH<sub>3</sub>I<sup>12</sup> (unter Sauerstoffausschluß) stets zum selben Methoxy- $\alpha$ -jonon (VIII) geführt hat. Diese Ergebnisse machen eine Umlagerung am C-3' während der Methylierung wenig wahrscheinlich, schließen sie jedoch noch nicht streng aus.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekte Nr. 2.113.69 und 5011.2) für finanzielle Unterstützung, der Firma Firmenich S.A., Genève, für Hilfe bei der gaschromatographischen Trennung, Herrn Professor W. v. PHILIPSBORN für seine Ratschläge bei der NMR-Analyse.

R. BUCHECKER, P. HAMM und C. H. EUGSTER  
Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich  
Rämistrasse 76, 8001 Zürich

<sup>11</sup> T. J. WALTON, G. BRITTON und T. W. GOODWIN, *Biochem. J.* 112 (1969) 383.

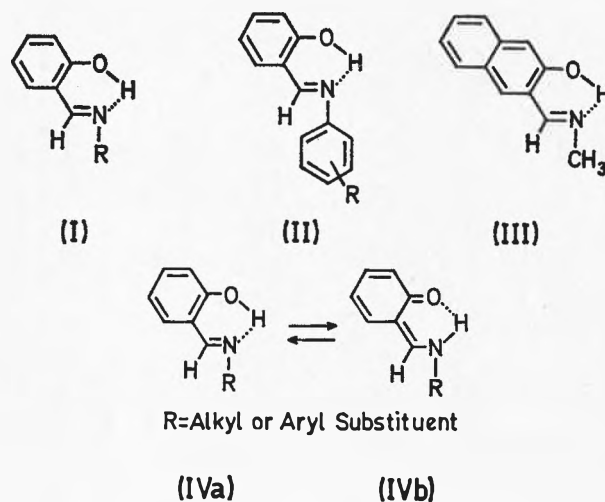
<sup>12</sup> H. MÜLLER und P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 291.

## Infrared and Proton Magnetic Resonance Spectra of N-Alkyl and N-Aryl Salicylaldimines\*

### Summary

The infrared spectra of nine N-alkyl and twentyfour N-aryl salicylaldimines have been determined. <sup>15</sup>N-Labeling of N-p-tolylsalicylaldimine yields assignments of the more significant vibrational bands and enables an assessment of the extent of vibrational coupling of  $\nu$ C=N. The proton magnetic resonance spectra of the salicylaldimines show that they exist in the phenolimine form at room temperature in deuteriochloroform. Electron withdrawing substituents reduce the magnetic shielding of the hydroxyl proton by modifying the capacity of the nitrogen atom for entering into hydrogen bonding.

In view of extensive vibrational coupling, there is considerable difficulty in making reliable empirical assignments in the infrared spectra of SCHIFF bases (I, II) derived from the condensation of salicylaldehyde with aliphatic and aromatic amines. <sup>15</sup>N-Labeling provides a suitable approach<sup>1</sup> to the assignment problem and enables the relative purity of the vibrational bands to be estimated. Here we report the assignments of the more significant vibrations in the i.r. spectra which re-



sult from <sup>15</sup>N-labeling of the compound (II; R = 4-CH<sub>3</sub>) and the influence of varying the substituents R on the

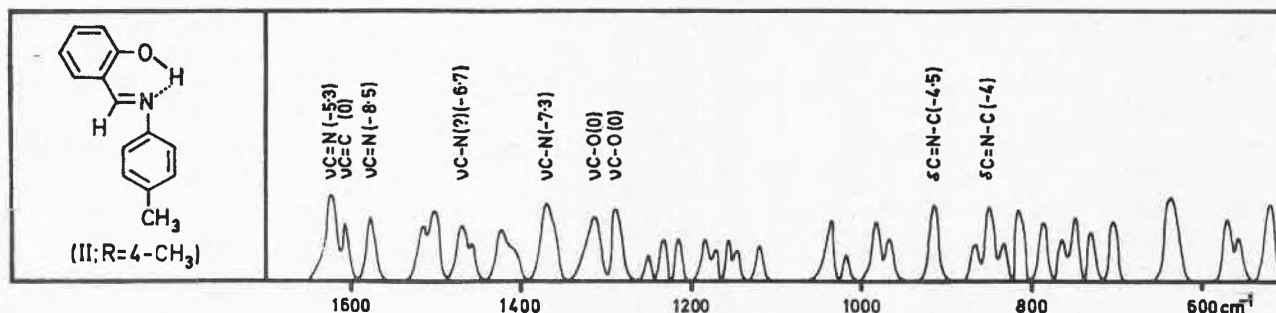


Figure 1. Infrared spectrum of N-p-tolylsalicylaldimine with assignments. Figures in parenthesis are <sup>15</sup>N-induced shifts (cm<sup>-1</sup>). All other bands are shifted < 1.5 cm<sup>-1</sup>. Sampling as nujol mulls except for 1340 to 1480 cm<sup>-1</sup> region (as hexachlorobutadiene mulls)

\* Received Mai 14, 1971.

<sup>1</sup> G. O. DUDEK, *J. Org. Chem.* 32 (1967) 822.



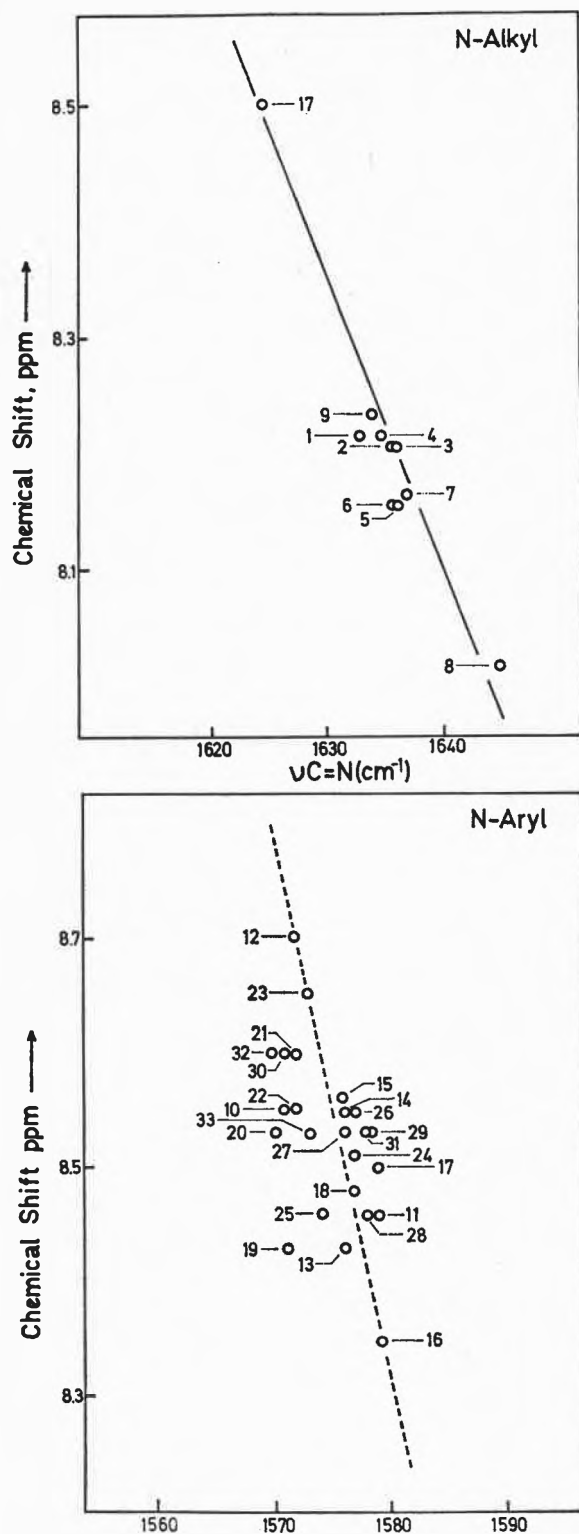


Figure 2. Relationship between downfield chemical shifts of methine proton (in  $\text{CDCl}_3$ , relative to TMS) and the less coupled  $\nu\text{C}=\text{N}$  for N-alkyl and N-aryl salicylaldimines

i.r. and p.m.r. spectra of nine N-alkyl and twenty-four N-aryl salicylaldimines\*\*.

\*\* Key to substituents (Figs. 2 and 3): N-Alkyl compounds (I): 1, *i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; 2, *s*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; 3, *i*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; 4, *cyclo*-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; 5, *n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; 6, *i*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; 7, *n*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; 8, CH<sub>3</sub>; 9, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>. - N-Aryl compounds (II): 10,

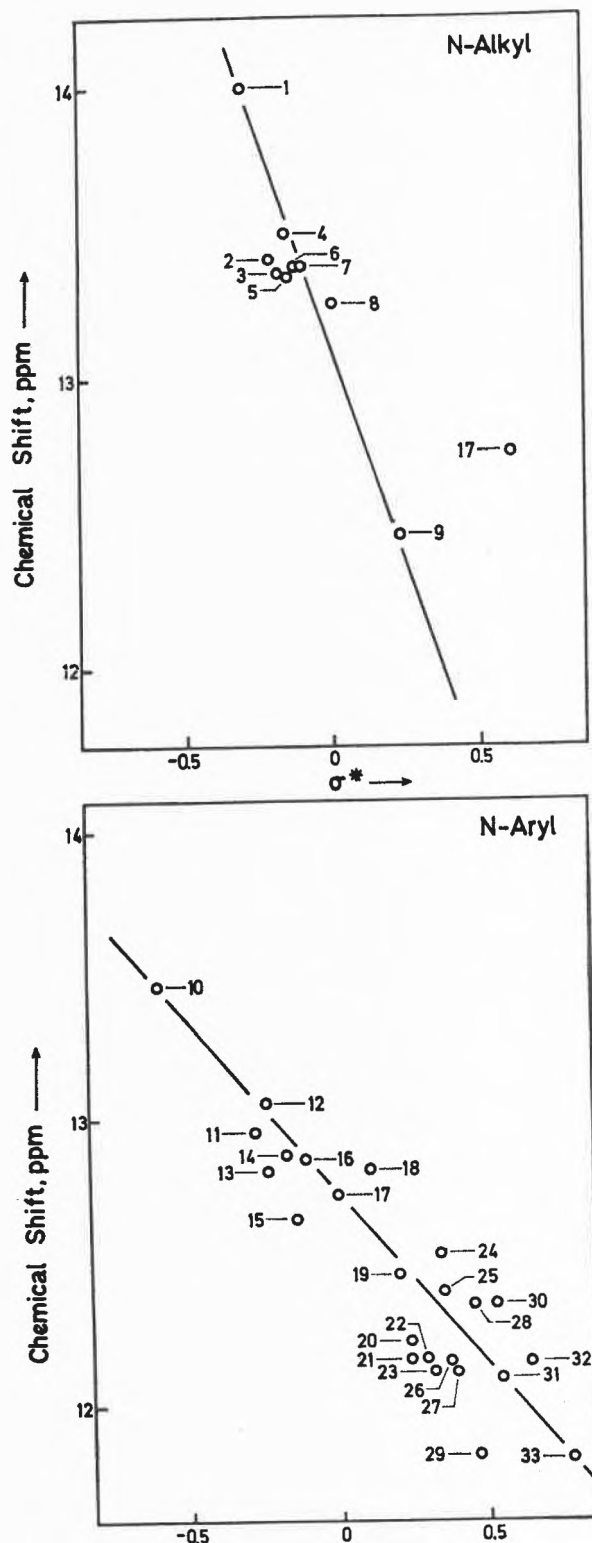


Figure 3. Relationship between downfield chemical shift of hydroxyl proton (in  $\text{CDCl}_3$ , relative to TMS) and TAFT ( $\sigma^*$ ) or HAMMETT ( $\sigma$ ) substituent parameters of substituted N-alkyl and N-aryl salicylaldimines

4-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 11, 4-OCH<sub>3</sub>; 12, 4-OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 13, 3,4-di-CH<sub>3</sub>; 14, 4-CH<sub>3</sub>; 15, 4-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 16, 3-CH<sub>3</sub>; 17, H; 18, 3-OCH<sub>3</sub>; 19, 3-Cl, 4-CH<sub>3</sub>; 20, 4-Cl; 21, 4-Br; 22, 4-I; 23, 3-COCH<sub>3</sub>; 24, 3-F; 25, 3-I; 26, 3-Cl; 27, 3-Br; 28, 4-CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; 29, 4-COC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; 30, 4-COCH<sub>3</sub>; 31, 3-NO<sub>2</sub>, 4-CH<sub>3</sub>; 32, 4-CN; 33, 3,5-di-Br.

Figure 1 shows that three bands are observed in the  $\nu\text{C}=\text{N}$  region ( $1570$  to  $1630\text{ cm}^{-1}$ ) of N-*p*-tolylsalicylaldimine (II;  $\text{R} = 4\text{-CH}_3$ ) but the central band at  $1605\text{ cm}^{-1}$  is insensitive to both  $^{15}\text{N}$ -substitution and to substitution in the N-aryl ring. These observations and its position suggest its assignment to the aromatic ring stretching frequency normally found near  $1600\text{ cm}^{-1}$ . The two outer bands are sensitive to both  $^{15}\text{N}$  and N-aryl substitution and are accordingly assigned to coupled  $\nu\text{C}=\text{N}$ . Only the higher frequency band has been<sup>2</sup> empirically assigned to this vibration but the present work establishes, firstly, that both bands are extensively coupled (the observed  $^{15}\text{N}$ -induced shifts are  $-5$  and  $-8\text{ cm}^{-1}$  compared with  $-40\text{ cm}^{-1}$  expected<sup>3</sup> for uncoupled  $\nu\text{C}=\text{N}$ ) and, secondly, that the lower frequency band probably has the greater vibrational purity.

Conjugation of the N-phenyl group with the heterocyclic ring in the N-aryl bases (II) is expected to lead to more extensive vibrational coupling than exists in the N-alkyl compounds (I). Accordingly,  $^{15}\text{N}$ -labelling of the N-methyl compound (III) has been found<sup>1</sup> to induce a shift of  $-18\text{ cm}^{-1}$  in the higher frequency band and negligible shift in the lower frequency band. Furthermore, since proton chemical shifts are generally proportional to the *p*-electron densities on the atoms to which they are bound, we would expect increased shielding of the methine proton to accompany any substituent-induced increase in  $\nu\text{C}=\text{N}$ . The extent to which the expected correlation is observed will clearly depend on the vibrational purity of  $\nu\text{C}=\text{N}$ . Thus, if the less-coupled  $\nu\text{C}=\text{N}$  band from the spectra of the N-alkyl and N-aryl compounds is compared with the methine proton shielding, a better correlation is expected for the N-alkyl than the N-aryl compounds. This is observed (Fig. 2).

No assignments have previously been proposed for  $\nu\text{C}-\text{N}$  in compounds of the type discussed here (we distinguish the  $\text{C}=\text{N}$  of the heterocyclic ring from the exocyclic  $\text{C}=\text{N}$  bond by using double and single bonds, respectively). A band at  $1370\text{ cm}^{-1}$  in the hexachlorobutadiene mull spectrum of (II;  $\text{R} = 4\text{-CH}_3$ ) is shifted  $-7\text{ cm}^{-1}$  by  $^{15}\text{N}$ -substitution and is reasonably assigned to  $\nu\text{C}-\text{N}$ . An additional band at  $1464\text{ cm}^{-1}$ , similarly shifted, may have similar origin but the latter frequency seems rather high for  $\nu\text{C}-\text{N}$ . The band at  $1286\text{ cm}^{-1}$  in (II;  $\text{R} = 4\text{-CH}_3$ ) has been empirically assigned<sup>2</sup> to the phenolic  $\nu\text{C}-\text{O}$ . As its frequency is unchanged by  $^{15}\text{N}$ -labelling but increased by metal ion complexation<sup>2</sup> this assignment is probably correct.  $\nu\text{O}-\text{H}$ , near  $2700\text{ cm}^{-1}$ , is broadened by hydrogen bonding to an extent which precludes precise evaluation of its frequency, nor is its definition significantly improved in dilute solution spectra.

The p.m.r. spectra of salicylaldimines and related compounds have previously been chiefly employed to examine tautomeric equilibria. While aliphatic  $\beta$ -keto-

amines exist predominantly in the keto-amine form<sup>4</sup>, it has been established<sup>5</sup> that the compound (II;  $\text{R} = \text{H}$ ) exists solely in the phenol-imine form (IV a) with no p.m.r. evidence for the keto-amine form (IV b) at room temperature in chloroform. A similar conclusion is reached for all the compounds studied here. Except for very small splitting of the methine and methyl proton signals ( $J \sim 1\text{ cps}$ ) in the spectrum of (I;  $\text{R} = \text{CH}_3$ ), none of the signals arising from the protons on the carbon atoms adjacent to the heterocyclic nitrogen exhibits any doublet character.

The electronic effects of the substituents R may be transmitted to affect the intramolecular hydrogen bonding either *via* the conjugation of the heterocyclic ring or, more directly, by modifying the capacity of the nitrogen atom for entering into hydrogen bonding. Since some bond fixation is implied by predominance of the tautomer (IV a), the latter route would appear more likely. The fact that neither the methine proton shielding nor  $\nu\text{C}=\text{N}$  exhibits any regular correlation with the HAMMETT ( $\sigma$ ) or TAFT ( $\sigma^*$ ) substituent parameters while the hydroxyl proton shielding does exhibit reasonable correlations with  $\sigma$  and  $\sigma^*$  (Fig. 3) is in support of the more direct route. Electron withdrawing substituents will decrease the electron density on the nitrogen atom. The consequent reduction in the N-H bonding will increase the O-H bond strength and hence increase the shielding of the hydroxyl proton. This is observed. Certainly, the substituent effect is more consistent with (IV a) than (IV b) as the predominant species. If the tautomeric equilibrium favoured (IV b), electron releasing substituents would increase the shielding of the proton now primarily resident on the nitrogen atom. This does not occur.

## Experimental

Infrared spectra were determined on a Beckman IR-12 spectrophotometer on nujol mulls (N-aryl salicylaldimines and N-benzyl salicylaldimine) or liquid films (N-alkyl salicylaldimines) between caesium bromide plates. The region masked by nujol absorption was determined on hexachlorobutadiene mulls. The p.m.r. spectra were determined on a Varian A-60 spectrometer in deuteriochloroform at  $17$  to  $23^\circ\text{C}$  (internal standard: tetramethylsilane). Purity of all compounds was established by microanalysis.

## Acknowledgements

Grateful appreciation is expressed by one of us (D.A.T.) to Professors G. SCHWARZENBACH, G. ANDEREGG and W. SCHNEIDER for hospitality extended during study leave spent at the Laboratorium für anorganische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich. We thank the University of Cape Town Research Grants Committee and the South African Council for Scientific and Industrial Research for financial assistance.

G.C. PERCY and D.A. THORNTON  
Department of Chemistry  
University of Cape Town (South Africa)

<sup>2</sup> J.E. KOVACIC, *Spectrochim. Acta* 23 A (1967) 183.

<sup>3</sup> G. KARABATSOS, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 315.

<sup>4</sup> R.H. HOLM and G.W. EVERETT, *Progr. Inorg. Chem.* 7 (1966) 83.

<sup>5</sup> G.O. DUDEK and E.P. DUDEK, *Chem. Comm.* 1965, 464.

## Versamlungsberichte

### Société chimique de Genève

30 avril 1971

J.S. GRIFFITH (Indiana University, Professeur invité en Biologie Moléculaire et Chimie Physique, Université de Genève),  
*The role of the transition elements in biological systems*

A brief survey was given of the known ways in which transition elements occur naturally in biological systems. The various elements were discussed in turn. The elements of major importance are iron, copper, molybdenum and manganese. Cobalt occurs in a minor but important fashion, all its known functions being in derivatives of Vitamin B<sub>12</sub>. Vanadium occurs as a pale green complex called haemovanadin in the blood of tunicates but its function there is unknown<sup>1,2,3</sup>. Titanium, niobium and chromium have also been found highly concentrated in certain tunicates but again without a known function<sup>4,5</sup>. Chromium is suspected to be involved with the control of glucose level in the blood<sup>6</sup>. No role for nickel or any other elements of the second or third transition series have appeared yet.

Apart from the fact that the commonest transition element in the crust of the earth, namely iron, is probably the most important in biology also, there is no obvious relation between abundance of the transition elements in the solid earth on the sea and their occurrence in biochemistry. Indeed the reason why molybdenum, alone of the later series, plays a definite part, seems to be a mystery.

<sup>1</sup> H. WINTERSTEIN, *Biochem. Z.* 19 (1909) 384–424.

<sup>2</sup> H.J. BIELIG, E. BAYER, L. CALIFANO and L. WIRTH, *Publ. Staz. Zool. Napoli* 25 (1954) 26–66.

<sup>3</sup> D.A. WEBB, *Publ. Staz. Zool. Napoli* 28 (1956) 273–88.

<sup>4</sup> D.B. CARLISLE, *Nature* 181 (1958) 933.

<sup>5</sup> E.P. LEVINE, *Science* 133 (1961) 1352–3.

<sup>6</sup> W. MERTZ, *Physiol. Rev.* 49 (1969) 163–239.

Summarized by the author

### Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

4. Mai 1971

S.F. MASON (Chemistry Department, King's College, London, England), *Optical Activity: Electronic Principles and Stereochemical Applications*

The early studies of optical activity contributed substantially to the foundation of classical stereochemistry, but left unsolved the problem of absolute configuration. The classical helix models for optical activity provided a solution in principle, but their application was circumscribed by the then limited development of molecular spectroscopy, and they became effective only when reinterpreted quantum-mechanically.

According to the classical models an electron in a chiral molecule interacting with radiation is constrained to move in a helical path. If the helix is right-handed the molecule exhibits a positive Cotton effect at the resonance radiation frequency and a positive optical rotation at longer wavelengths. In quantum-mechanical terms the helical redistribution of charge during an electronic transition corresponds to a collinear electric and magnetic dipole transition moment, parallel for the right-handed or antiparallel for the left-handed helix.

The selection rules for electric and magnetic dipole transitions are mutually exclusive in chromophores with secondary symmetry elements, and for chiral molecules these rules are lifted by a number of mechanisms which vary in significance between the limiting cases of the, "inherently dissymmetric

chromophore", and the "symmetric chromophore in a dissymmetric molecular environment". Four principal mechanisms have been proposed:

- (1) The mixing of an electric and a magnetic dipole transition of the symmetric chromophore by the static Coulombic field of the substituents.
- (2) The charge distribution of the transition of the symmetric chromophore induces a transient moment in the substituent, depending upon the polarisability of the substituent.
- (3) The substituent is itself a chromophore, and the transitions of the "symmetric chromophore" and of the "substituent" interact pair wise Coulombically.
- (4) The "inherently dissymmetric chromophore" in which each transition produces a collinear electric and magnetic moment along the optic axis of a bond or group of bonds.

In cases where mechanism (4) applies, e.g. the helicenes, the absolute configuration of an isomer may be determined from its circular dichroism spectrum with some degree of certainty, a limitation being the spectroscopic assignment of the transitions considered. Detailed treatments of the absorption and c.d. spectra of [4]-, [5]-, [6]- and [7]-helicene indicate that the (+)<sub>D</sub>-isomers of the helicenes have the right-handed P-configuration, in agreement with an X-ray diffraction study<sup>1</sup> and a chemical correlation. Stereochemical assignments from the c.d. spectrum are generally reliable in cases where mechanism (3) is dominant if the lower-energy transitions of both the 'chromophore' and the 'substituent' are well-characterised and the molecule has a rigid structure. With dissymmetric dimers, e.g. the biaryls, where the 'chromophore' and 'substituent' are equivalent, the configurational assignment is simplified.

Determinations of absolute configuration based upon mechanisms (1) and (2) in general are less well-assured, although a number of successful calculations have been reported. Both of these mechanisms provide, however, qualitative regional rules relating the sign of the Cotton effect associated with a given transition of the symmetric chromophore to the position of the perturbing substituent in the molecular structure. Mechanism (2) is the more definitive in this application, since the form of the regional rule afforded by mechanism (1) may depend upon the choice of zero-order transitions of the chromophore mixed by the perturbing field, as in the case of a quadrant or an octant rule for chiral ketones. Both mechanisms give a quasi-quadrant rule for chiral allenes, which is supported by recent experimental studies.

Summarized by the author

### Erstes Jahrestreffen der

«European Environmental Mutagen Society» (EEMS)

in Noordwijkerhout (Holland)

vom 5. bis 7. Mai 1971

Die EEMS wurde 1970 als Tochtergesellschaft der seit 1969 bestehenden amerikanischen «Environmental Mutagen Society» gegründet. Ihre Aufgabe ist es, die mögliche genetische Gefährdung des Menschen durch eine rasch anwachsende Zahl weitestverbreiteter chemischer Substanzen zu studieren und zu beurteilen. Durch die Gründung dieser Gesellschaft sollten ferner alle auf dem Gebiet der Mutagenitätsforschung arbeitenden Wissenschaftler, Genetiker, Biochemiker, Biologen und Toxikologen zusammengebracht und der Informationsfluß zwischen ihnen – vor allem durch die Publikation eines *Newsletters* – verstärkt werden.

Dem letzteren Ziel diene hauptsächlich das im Kongreßzentrum «Leeuwenhorst» stattfindende Jahresmeeting der

EEMS, das von über 100 Teilnehmern aus 15 Ländern besucht wurde. Die Beiträge reichten denn auch von zytologischen über genetische bis zu biochemischen und chemischen Problemen, und diese Unterschiedlichkeit der Themata war es gerade, die die Notwendigkeit einer solchen Zusammenkunft deutlich vor Augen führte. Die (sehr unterschiedliche) Qualität der verschiedenen Kurzreferate spielte dabei keine so große Rolle, im Vergleich zu den vielfältigen Diskussionsmöglichkeiten, die die Unterbringung und Verpflegung aller Teilnehmer im Kongreßzentrum selbst bot. Vom gemeinsamen Morgenessen bis zu dem zu später Stunde in der gemütlichen Bar genossenen Schlummertrunk traf man den ganzen Tag über immer wieder irgendwo einige gesprächswillige und auskunftsfreudige Teilnehmer an, wurden Erfahrungen ausgetauscht und Beziehungen angeknüpft. So darf denn der ganze Anlaß mit gutem Gewissen als völlig gelungen bezeichnet werden, und auf das nächste dieser wirklich «interdisziplinären» Treffen kann man sich nur freuen.

S.

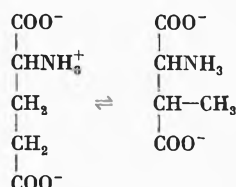
### Berner Chemische Gesellschaft und Chemische Gesellschaft Zürich

18. und 19. Mai 1971

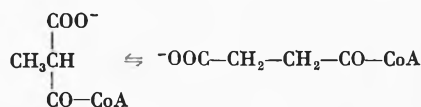
ROBERT H. ABELES (Professor of Biochemistry, Brandeis University, Waltham, Mass., USA), *Studies in the Mechanism of Action of B<sub>12</sub> Coenzyme*

Vitamin B<sub>12</sub>-coenzyme is involved in several enzymatic reactions involving group transfer. Some examples are:

#### 1) Glutamate mutase



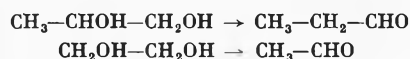
#### 2) Methylmalonyl-CoA isomerase



#### 3) Glycerol-dehydrase



#### 4) Dioldehydrase



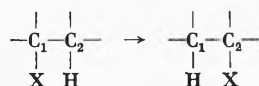
#### 5) Ethanol amine deaminase



#### 6) $\beta$ -Lysine mutase



Although these reactions appear to be diverse they all involve hydrogen transfer concomitant with group migration. The reaction can, therefore, be represented by the following general equation:



When these reactions are carried out with substrates in which the hydrogen, which migrates, is labeled isotopically, the iso-

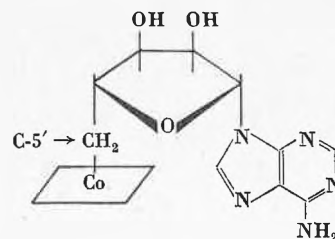
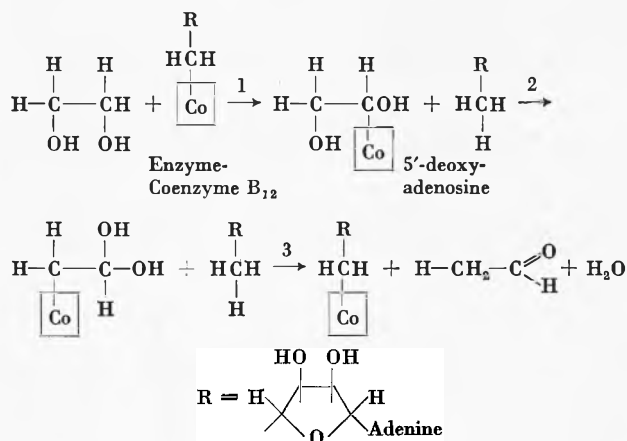


Fig. 1. Partial structure of vitamin B<sub>12</sub> coenzyme

topic hydrogen appears in the reaction product and no hydrogen exchange with the solvent protons occurs. In addition, the C-5' of the coenzyme becomes labeled. Figure 1 shows a partial representation of the structure of B<sub>12</sub>-coenzyme and identifies the two C-5' hydrogens.

When B<sub>12</sub>-coenzyme containing <sup>3</sup>H in the C-5' position is added to the apoenzyme, tritium is transferred to the reaction product. Both C-5' hydrogen atoms, although chemically non-equivalent, participate in the reaction. These results have led to the conclusion that the hydrogen transfer involved in the reaction is a multi-step process in which the coenzyme functions as an intermediate hydrogen carrier. It has also been shown, for dioldehydrase, that such a formulation is kinetically permissible. Furthermore, a number of additional experiments have been performed which have led to the conclusion that an intermediate exists which contains three equivalent hydrogen atoms: the two C-5' hydrogens of the coenzyme and one hydrogen derived from the substrate. The most likely intermediate which meets these requirements is 5'-deoxyadenosine. Supports for the participation of such an intermediate, although by no means conclusive proof, is derived from the observation that under certain conditions 5'-deoxyadenosine, derived from the adenosyl portion of the coenzyme, can be isolated in certain enzymatic reactions. To accommodate the known experimental facts the following tentative reaction sequence has been proposed for dioldehydrase:



The first step in the proposed sequence involves an alkyl metal exchange reaction. It is not necessarily a one-step process and it is very likely that the enzyme plays an important part in activating the coenzymic substrate for this exchange. Recent evidence from R. J. P. WILLIAM's and BABIOR's laboratory suggests that this process may involve a homolytic cleavage of the carbon-cobalt bond and may involve radical intermediates. The second step in the above sequence is a rearrangement in which the cobalt moves from C-1 of the substrate to C-2, and the 2-hydroxyl group moves to C-1. Such a hydroxyl migration is indicated by the O<sup>18</sup> experiments carried out at ARIGONI's laboratory. The final product is formed by an alkyl cobalt ex-

change similar to the initial reaction. This reaction sequence can accommodate all of the known facts regarding dioldehydrogenase, as well as several other rearrangements which have been studied. We wish to emphasize the tentative nature of this proposal, and it is quite likely that future investigation will

require significant modifications. For instance, it may not be necessary to involve the intermediate formation of a carbon-cobalt bond between the substrate and the coenzyme. It is conceivable that the substrate derived intermediate is stabilized by the coenzyme either as a radical pair or as an ion pair.

Summarized by the author

## Chemie-Dissertationen 1970

### Universität Basel

#### Institut für anorganische Chemie

CONZETTI ANDREA: Die reversible  $O_2$ -Addition im System Kobalt(II)- $N^2$ -Carboxymethyl-Diäthylentriamin- $O_2$  (S. Fallab \*).

DONATSCH PETER: Zur Reaktion von Kobalt(II)-Chelaten 3 zähliger Amide mit molekularem Sauerstoff (S. Fallab \*).

HUBER PETER: Über die Stabilität ternärer Stickstoff-Ligand-Kupfer(II)-Sauerstoff-Ligand-Komplexe (H. Sigel \*).

#### Institut für organische Chemie

BAUMANN MARCUS: Der beschleunigte Zweischnitt-Mechanismus der Fragmentierungsreaktion (C. A. Grob \*).

BINDER MICHAEL: Über die Biogenese des Antibioticums Phomin (Ch. Tamm \*).

FINCKH ROLAND: Isolierung und Strukturaufklärung homoisoflavonoider Verbindungen aus *Eucomis punctata* l'Hérit (Ch. Tamm \*).

GRIEDER ALFRED: Phenyl-enhydrazine als reaktive Zwischenprodukte bei der Indolsynthese nach Fischer (P. Schieß \*).

HOFER KURT: Studien zur Rolle von Hydroxy-Succinimid bei Peptid-Synthesen mit Dicyclohexyl-Carbo-diimid (M. Brenner \*).

KELLENBERGER MARCUS: Synthese und Fragmentierung von Isochinolidin-4-derivaten (C. A. Grob \*).

KIECHEL JEAN RENÉ: Über die Stereochemie und die Biosynthese des Antibioticums Phomin (Ch. Tamm \*).

KNÖLL WALTRAUT: Über eine stereoselektive chemische Synthese von [ $^{14}C$ ]- $\alpha$ -Bisabolol. Beitrag zur Biosynthese der Trichothecane (Ch. Tamm \*).

KUNNEN ALFRED: Reaktionen am Brückenkopf von Bicyclo [2.2.2]octanderivaten (C. A. Grob \*).

NIKITINE ANDRÉ: Synthese und Reaktionen von 14,15-Dihydroxy- und 14,15-epoxy-5 $\alpha$ -androsterderivaten (Ch. Tamm \*).

NUSSBAUMER ROLF: Solvolyse und Isomerisierung von cis- und trans-1-Brom-1-p-Anisyl-1-propen (C. A. Grob \*).

RINGELE PETER: Über das valenzisomere System Dienonoximin-Hydroxi-1,2-dihydro-pyridin (P. Schieß \*).

SCHUMACHER ROLF: Synthese von 2 $\beta$ ,13-Oxido-Apotrichothecanen (Ch. Tamm \*).

SÉQUIN-FREY MARGARETHA: Isolierung und Strukturaufklärung von neuen Metaboliten einer *Phoma*-Species (Ch. Tamm \*).

SPAAR RENÉ: Mesomere Vinyl-Kationen (C. A. Grob \*).

TRAXLER PETER: Die Struktur des Antibioticums Roridin H (Ch. Tamm \*).

TREFFERT DIETER: Synthese 4-substituierter Chinolidine zur Bestimmung polarer Substituenteneinflüsse (C. A. Grob \*).

#### Physikalisch-chemisches Institut

HORNUNG VOLKER: Die Photoelektron-Spektren halogener Acetylene (E. Heilbronner \*).

\* Dissertationsleiter.

SCHMIDT DIETER: Relative Orientierung der elektronischen Übergangsmomente in einigen nicht-benzoiden  $\pi$ -Elektronensystemen (E. Heilbronner \*, ETH Zürich, Prom.-Nr. 4517).

SCHMIDT WERNER: Über die Valenzisomerisierung der trans-Dihydropyrene (E. Heilbronner, ETH Zürich, Prom.-Nr. 4605).

WIRZ HANS-JAKOB: Die Photohydrolyse einiger isomerer Trifluormethylnaphthole (E. Heilbronner \*, ETH Zürich, Prom.-Nr. 4614).

#### Institut für Farbenchemie

REMPFLER HERMANN: Diazogruppenübertragung mit 2-Azido-3-äthylbenzthiazolium-fluoroborat auf cyanaktivierte Methylenverbindungen (H. Balli \*).

### Universität Bern

#### Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie

AEERHARD KURT: Zur Untersuchung von Löslichkeits- und Komplexgleichgewichten bei höheren Temperaturen (P. Schindler \*).

BRÄNDLI HANS RENZO: Topochemische Untersuchungen an Manganoxiden und Manganoxid-Hydroxiden (W. Feitknecht \*).

BRAUN HANS: Untersuchungen am System  $Me^{II}O/H_2O-Me(OH)_2$  an den Beispielen Magnesium und Cadmium (W. Feitknecht \*).

KRÄHENBÜHL URS: Isotopenverdünnungs- und Neutronenaktivierungsanalysen an Meteoriten und Mondproben zum Zwecke von Altersbestimmung (H. R. von Gunten \*).

LOEFFEL ROGER: Elektrochemische Reduktionsversuche an Metallhalogeniden in einem nicht-wässrigen Lösungsmittel (K. Huber/E. Schmidt \*).

#### Institut für allgemeine und spezielle organische Chemie

CARREL STEFAN N.: Immunadsorbentien (E. F. Lüscher/S. Barandun \*).

DICK RUDOLF: Beiträge zur Untersuchung monomolekularer Schichten von Carotinoiden. Licht- und Dunkelreaktionen von Kryptoxanthin in geordneten Systemen (E. C. Grob \*).

GRENACHER EDGAR: Die Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten mit Hilfe der Gaschromatographie (R. Signer/H. Arm \*).

KYBURZ ROLF A.: Synthese von Fulvenen aus Acetoxychlormethanen (M. Neuenschwander \*).

MORGENTHAUER JEAN-JACQUES: Biochemische Untersuchungen an synchronen Zellkulturen. Entwicklung einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur zur synchronen Kultivierung von Mikroorganismen (E. C. Grob \*).

REBER OTTO: Synthese zusammengesetzter Azofarbstoffe mit faseridentischen Monomeren (H. Schaltegger \*).

#### Medizinisch-Chemisches Institut

BRETZ-LUTSTORF URSULA: Multiple molekulare Formen der Pferdeleber-Alkoholdehydrogenase (J. P. von Wartburg \*).

SCHENKER TONI: Heterogeneity and polymorphism of human liver alcohol dehydrogenase (J.P. von Wartburg\*).

#### *Pharmazeutisches Institut*

FREHNER ROLF: Alkaloidführung einiger Genista-Arten des Mittelmeerraums (E.Steinegger\*).

HUBER THOMAS: Zur Kenntnis der Flavonoidführung von Cytisus- und Genista-Arten (E.Steinegger\*).

A MARCA JEAN: Séparation par chromatographie sur couche mince et études analytiques pro Pharmacopoea de quelques thymoleptiques tricycliques (H.Mühlemann\*).

SCHNYDER FRIDOLIN: Zur Chemotaxonomie und Biogenese von Hystrin in Genista Hystris und weiteren spanischen Genisteen (E.Steinegger\*).

### **Université de Fribourg**

#### *Institut de chimie organique*

HENGARTNER URS: Umlagerungen bei der säurekatalysierten Cyclialkylierung von 2,4-Dimethyl-aryl-pentanol zu Indanderivaten (E.Giovannini\*).

LÖLIGER JÜRIG: Metallkomplexe neuartiger porphinoïder Ligandsysteme (R.Scheffold\*).

DE POLO KARL-FRED: Spektrophotometrische Studien an Azofarbstoffen in Lösungen und auf festen Substraten (ein Beitrag zum Problem der Lichtechtheit von Azofarbstoffen) (E.Giovannini\*).

ZWEIFEL HANS: Decarboxylierung von Maleinsäure und Maleinsäuremonomethylester in Gegenwart von Pyridinbasen (E.Giovannini/Th.Völker\*).

#### *Institut de chimie physique*

FAUCHÈRE JEAN-LUC: Contribution à l'étude de la répartition électronique du diméthyl-1,3 cyclobutadiène et de la nitration du chlorure de benzylidène et du chlorure de benzyle (O.Klement\*).

RIGAMONTI FLAVINIO: Contribution à l'étude de l'énergie et de la répartition électronique du méthylcyclobutadiène et de la nitration de l'ester éthylique de l'acide benzoïque et du biphenyle (O.Klement\*).

#### *Institut de chimie physiologique*

GALLATI HARALD: Untersuchungen über die Eigenschaften und den Reaktionsmechanismus der alkalischen Kälberdarmphosphatase (P.Portmann\*).

HAENGGI URS J.: Über die Eigenschaften des Trypsin-Hemmstoffes aus Ascaris Lumbricoides var. suum. (P.Portmann\*).

INDUNI ANTONIO: Lage der Disulfidbrücken im Ascaris Trypsin-Inhibitor (P.Portmann\*).

JOERG ANDREAS: Reinherstellung und vergleichende Analyse der alkalischen Dünndarm- und Nierenphosphatase (P.Portmann\*).

NOSER FRIEDRICH: Untersuchung über die Hormonspeicherefunktion der elektronenmikroskopisch darstellbaren Granula der Rinderparathyreoidea (P.Portmann\*).

RÖTHLISBERGER RUDOLF: Isolierung und Strukturanalyse von Glykoproteiden des Kaninchendünndarms (P.Portmann\*).

### **Université de Genève**

#### *Département de chimie minérale et de chimie analytique*

GAMBA GIANCESARE: Etude par luminescence des réactions de complexation de l'acide borique avec la benzoylacétone et le dibenzoylméthane en milieu éthero-sulfurique et applications au dosage de traces de bore (D.Monnier/M.Marcantonatos\*).

GORGIA ANDRONIKI: Etude analytique de quelques organomercurels et dosage du mercure ionique en leur présence (D.Monnier\*).

GROSS PIERRE: Contribution à l'étude de séparations rapides basées sur la formation d'amalgames: application au bismuth et au plomb (D.Monnier\*).

HUBMANN JEAN: Contribution à l'étude du dosage de l'argent par voie électrochimique sur électrode à goutte de mercure (D.Monnier\*).

LAKHOUA NAGIB: Etude de l'échange ionique du verre sodocalcique dans les divers milieux et de ses applications à la séparation des métaux à l'état de traces (D.Monnier/W.Härdis\*).

LANDRY JEAN-CLAUDE: Contribution à l'étude du dosage de submicrotraces de bore par spectrométrie de masse et de sa séparation par distillation isothermique (D.Monnier\*).

MEYER JEAN-MARC: Contribution à l'étude de la liaison céramométallique des porcelaines cuites sur alliage et prothèse dentaire (D.Monnier\*).

MORTASAWI-SANGUE ASSA: Etude analytique de la réaction d'oxydation de la tetraméthyl-diamino-4,4' diphenylmethane (tétrabase) par la chloramine T sous l'effet catalytique de l'iode. Application au dosage de ce dernier dans les eaux minérales et la salive, après distillation isothermique (D.Monnier\*).

PIGUET ROGER: Contribution au dosage fluorimétrique du vanadium par complexation avec la dihydro-2,4 benzophénone dans l'acide sulfurique concentré (D.Monnier/M.Marcantonatos\*).

#### *Laboratoire de chimie biologique et organique spéciale*

CHENEVAL JEAN-PIERRE: Etude sur le rôle de l'inositol chez Schizosaccharomyces pombe (Th.Posternak\*).

WOLCZUNOWICZ JERZY: Recherches sur des cyclitols dérivés du cyclopentène et du cyclopentane (Th.Posternak\*).

#### *Institut de chimie physique*

WEBER ROBERTO: Contribution à l'étude des composés d'addition d'acides de Lewis avec des aldéhydes (B.P.Susz\*).

#### *Institut de chimie et d'électrochimie appliquées*

BRIGHENTI GIOGIO: Les alliages cuivre-silicium et leur comportement dans la synthèse directe des méthyl-chlorosilanes (R.Monnier\*).

### **Université de Lausanne**

#### *Institut de chimie minérale et analytique*

AERNY JACQUES: Etude du fractionnement de terres rares par l'extraction liquide-liquide (G.Brunisholz\*).

BORNAND JEAN-DANIEL: Etude du Système binaire métallique chrome-gallium (P.Feschotte\*).

CARRARD JEAN-PIERRE: Contribution à l'étude des chlorures anhydres et des alcoolates des terres rares (A.Merbach\*).

FEUZ-VUILLE JACQUELINE: Détermination des constantes de stabilité des malates et des méthylsuccinates des terres rares (R.Roulet\*).

GNAEGI FRÉDÉRIC: Etude par résonance magnétique nucléaire des nitrilo-triacétates et des éthylènediaminetétra-acétates de scandium, d'yttrium, de lanthane et de lutécium (A.Merbach\*).

VU DUC TRINH: Sur la stabilité de quelques mono- et dicarboxylates des terres rares (R.Roulet\*).

#### *Institut de chimie organique*

ARGUELLES-SALA MARY: Oxaquadricyclanes-oxepines. Synthèse et Cycloadditions. Photochimie des oxa-9-exo-tricyclo [4.2.1.0<sup>2,5</sup>] nonadiènes-3,7 (H.Prinzbach\*).

AUBERT MICHEL: Etude critique de la méthode radioimmunologique de dosage des hormones polypeptidiques et en particulier de l'ACTH dans le plasma (J.-P.FELBER\*).

DAYER FRANÇOIS: Scission et transposition alcalines des diarylpropanetrienes 1,2,3 (H. Dahn \*).

FUCHS RUDOLF: Azépines à partir des azaquadracyclanes (H. Prinzbach \*).

PERRETEN JÉRÔME: Synthèse et irradiation d'aza-7 benzonorbornadiènes (H. Prinzbach \*).

THYES MARCO: Synthèse et thermolyse de diphénylquadracyclanes et de diphénylméthylènequadracyclanes (H. Prinzbach \*).

VUILLE ROMAN: Les diaryl-1,5-alkyl-3-pentazadiènes-1,4 envisagées comme diazoïques aliphatiques potentiels (H. Moll \*).

WURSCH PIERRE: Synthèses et propriétés des oxaquadracyclanes, benzotrisécans et benzocyclooctatétraènes (H. Prinzbach \*).

*Laboratoires de chimie pharmaceutique, pharmacie galénique et analyse pharmaceutique*

MACK ALAIN: Contribution à la préparation de l'acide amino-4-hydroxy-2-naphtoïque-1 (benzo-5,6-PAS) (A. Girardet \*).

TESTA BERNARD: Contribution à l'étude galénique d'hydrogels médicamenteux de Carbopol® (J. C. Etter \*).

### Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

*Institut de chimie physique*

LIARDON RÉMY: Spectres de masse des paraffines (T. Gäumann \*).

MENGER ANDRÉ: Beitrag zur Strahlungschemie von Hexan (T. GÄUMANN \*).

RAPPOPORT SERGE: Radiolyse des *n*-alcanes en phase liquide (T. Gäumann \*).

*Institut d'électrochimie et radiochimie*

LEMP ROLAND: Etude du mécanisme cinétique de l'hydrolyse de l'orthophosphate dicalcique dihydraté en hydroxylapatite (P. Lerch \*).

### Université de Neuchâtel

*Institut de chimie*

BELLMANN GUNTER: Contribution à la phytochimie du genre *Gentiana*. Etude des composés flavoniques et xanthoniques dans les feuilles de *Gentiana Lutea* L. (A. Jacot-Guillarmod \*).

TABACCHI RAFFAELE: Synthèse et étude spectrométrique de composés tétraorganiques du titane et de leurs complexes (A. Jacot-Guillarmod \*).

### Universität Zürich

*Anorganisch-chemisches Institut*

DUBLER ERICH: Neuartige Kobalt(III)-Hydroxidsulfate, Kristallstruktur und Thermisches Verhalten (H. R. Oswald \*).

GÜNTHER JOHN RALPH: Topotaktische Zersetzungsreaktionen anorganischer Verbindungen im Elektronenmikroskop (H. R. Oswald \*).

STÄHLIN WALTER: Zinkhydroxidnitrat,  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ . Kristallstruktur und Topotaxie (H. R. Oswald \*).

SÜRY PETER: Untersuchungen zum Gefügebau und Korrosionsverhalten von Aluminiumbronzen (H. R. Oswald \*).

*Organisch-chemisches Institut*

AGWADA VINCENT CHUKWUOZIE: Isolation and structure determination of alkaloids from *Hedranthera barteri* (Hook. f.) Pichon (H. Schmid \*).

BRÄM ALFRED: Eine neue Synthese für Methoxybenzanthrone und ihr Abbau zu Hydroxyanthrachinoncarbonsäuren. Beitrag zum Boletolproblem (C. H. Eugster \*).

DÖRSCHLEN WILHELM AUGUST: Photoreaktionen von *N*-Heterocyclen und bicyclischen Iminiumsalzen (H. Schmid \*).

OHLGART SIGURD: Über die Synthese von 6-Polyhydroxyalkyl-pterinen (M. Viscontini \*).

TIEFENTHALER HEINZ: Photoreaktionen von Enaminen und Indazolen (H. Schmid \*).

WINKLER-LARDELLI BARBARA: I. Oxidative Kupplung aromatischer Amine. II. Photochemische Untersuchungen von *N*-Acyl-inolinen (H. Schmid \*).

WINKLER FRITZ TAMMO: Stereochemische Untersuchungen durch Kernresonanz-Spektroskopie (W. von Philipsborn \*).

*Physikalisch-chemisches Institut*

DUBOIS-DIT-BONCLAUDE JEAN-PIERRE AUGUSTE: Spektroskopische Untersuchungen der Photoisomerisierung von 2-Methylindazol zu 1-Methylbenzimidazol (H. Labhart \*).

HERRMANN ERNST CHRISTOPH: Die Anwendung der Heisenbergschen Bewegungsgleichung auf quantenchemische Modelle (H. Labhart \*).

*Biochemisches Institut*

BALLY CLAUD: Die Stereospezifität der Alkoholhydrogenase (F. Leuthardt \*).

### Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

*Laboratorium für anorganische Chemie*

BÖSCH JOHANNES: Polynukleare Kobalt(III)-Komplexe (G. Schwarzenbach \*).

HUBMANN EGON: Metallkomplexe von Tris-(2-pyridylmethyl)-amin und Tetrakis-(2-pyridylmethyl)-äthylendiamin (G. Schwarzenbach \*).

KLÄNTSCHI KLAUS: Kinetische Studien zum Einbau von Eisen in Porphyrine (W. Schneider \*).

MALIK SUBHASH CHANDER: Chelates of Antimony(III) and Palladium(II) (G. Schwarzenbach \*).

MARTY WERNER: Über die Reaktivität von  $d^8$ -Metallkomplexen einiger neuer Mercaptophosphinliganden (G. Schwarzenbach \*).

SCHLÄPFER CARL WILHELM: Zur Komplexbildung von Seltenen Erden mit N-Liganden (W. Schneider \*).

TUNABOYLU KAHRAMAN: Beitrag über das Koordinationsverhalten der  $4d^{10}$ -Kationen  $Ag^I$  und  $In^{III}$  gegenüber S-Donoren  $HS^-$  und  $RS^-$  (G. Schwarzenbach \*).

ZOBRIST JÜRGE: Trisbidentate Chrom(III)-Komplexe mit Chromophoren  $CrN_3S_3$  (W. SCHNEIDER \*).

*Laboratorium für organische Chemie*

ALIG LEO: Über Thiozucker und ihre Metallkomplexe (E. Hardegger \*).

BATTAGLIA RETO: Zur Stereochemie der Umlagerung von Cyclopropylcarbinyli-kationen (D. Arigoni \*).

BRANCA QUIRICO: Säurekatalysierte 1,5-Hydridverschiebungen in Substraten mit flexibler Konformation: Modellverbindungen und tetracyclische Triterpene (D. Arigoni \*).

BÜCKLERS LOTHAR: Stereochemische Untersuchungen mit Butyryl-CoA-Dehydrogenase (D. Arigoni \*).

DOMB SIGMUND: Zur Photochemie von 3,7-Dioxo- $\Delta^5$ - und 3,7-Dioxo- $\Delta^{1,5}$ -Steroiden (O. Jeger \*).

DÜBENDORFER GOTTLIEB: Über Myxin und verwandte Verbindungen (E. Hardegger \*).

ERMER OTTO: Kristallstrukturuntersuchungen zur Konformation von Cyclodecenen und des Bicyclo[2.2.2]octan-Systemen (J. D. Dunitz \*).

GASSMANN NIKLAUS: Über Nucleocidin und Streptozotocin (E. Hardegger \*).

GULDBRANDSEN PETER: Zur präparativen Herstellung von Monosacchariden (E. Hardegger \*).

- FRAUENFELDER ERNST FRIEDRICH: Russulafarbstoffe (C. H. Eugster\*).
- HUBER ULRICH A.: Herstellung und einige Reaktionen von 3,7,7-Trimethylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on und verwandten Verbindungen (A. S. Dreiding\*).
- HUBER ERNST KARL: Synthese und Eigenschaften von [n] (2,5)Pyridinophanen und ihren Derivaten (V. Prelog\*).
- JOOS RENATO: Zur Kenntnis der Epoxyketon  $\rightarrow$  Alkinon-Fragmentierung (A. Eschenmoser\*).
- KULL ARTHUR: Die  $\epsilon$ -Oxydoreduktase aus Schweineleber und deren Identifikation als Bestandteil einer Fettsäuresynthetase (V. Prelog\*).
- KUNZ FRITZ: Zur Kenntnis der  $\beta$ -Lysin-Mutase-Reaktion (D. Arigoni\*).
- MEIER ARTHUR: Synthese von Streptozotocin und verwandten Verbindungen (E. Hardegger\*).
- MOSER JEAN-FRANÇOIS: Zur Photochemie von gesättigten  $\beta$ -Ketosulfiden (O. Jeger\*).
- MÜLLER HANS RUDOLF: Synthese von Norjavanicin (E. Hardegger\*).
- MÜLLER KLAUS: Langsame Inversion am pyramidal gebundenen Stickstoff in N-Methoxy-1,2-oxazolidin-Derivaten (A. Eschenmoser\*).
- MÜLLER WILLY: Synthesen von Albocorticin (E. Hardegger\*).
- SEILER MAX-PETER: Zur Biosynthese der Ergotalkaloide: Modellversuche und der Bildungsmodus der Chanoclavine (D. Arigoni\*).
- STOOS FRED: Über Harnstoffderivate des D-Glucosamins (E. Hardegger\*).
- TENTHOREY PAUL ANDRÉ: I. Photochemische Dimerisierungen von A-nor-B-homo-Androstanonen. II. Synthetische Versuche in der 17-Desoxy-22,25-oxidoholothurinogenin-Reihe (O. Jeger\*).
- WEHRLI FELIX WERNER: Beitrag zur Bestimmung der chemischen Verschiebung von Kohlenstoff-13 durch heteronukleare Doppelresonanz (W. Simon\*).
- WIPF HANS-KASPAR: Komplexbildung von Antibiotika der Valinomycin- und Nigericin-Gruppe mit Alkalikationen sowie ionenspezifischer Transport in Modellmembranen (W. Simon\*).
- WOJTKIEWICZ BARBARA: Pyrolysen-, Hydrierungs- und Syntheseversuche in der Elemol- und Dihydrogeijeren-Reihe (O. Jeger\*).
- Laboratorium für physikalische Chemie*
- BOSSY JEAN-MARIE: Die Radiolyse von Brombenzol (R. Bühler\*).
- EIGENMANN KASPAR H.: Hochtemperaturchemie und Valenzzustände von Eisen und Titan in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hs. H. Günthard\*).
- HOLLENSTEIN HANS: Ein Beitrag zur Interpretation des Schwingungsspektrums von Acetaldehyd (Hs. H. Günthard\*).
- KURTZ KARL: Ultraviolett- und Zeeman-Effekt-Untersuchungen an Eisen-Titansaphir (Hs. H. Günthard\*).
- MEIER JÜRGE: Internal Rotation of Molecules with two Inequivalent Methyl Groups: the Microwave Spectrum of N-Methyl-Ethylidenimine (Hs. H. Günthard\*).
- MOGHAZI MAHMOUD EL: Anisotropes Kernresonanzspektrum von orientiertem 1,3,5-Trichlor-Benzol in orthorhombischem Schwefel-Einkristall (Hs. H. Günthard\*).
- STOLLER HANS-JÖRG: ESR-Spektrum von MnPic<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O : ZnPic<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O (Hs. H. Günthard\*).
- Technisch-Chemisches Laboratorium*
- BAUHOFFER ROLAND: Über den Einfluß des Wassers auf die Vernetzung der Baumwolle mit gasförmigem Formaldehyd (H. Zollinger\*).
- BONJOUR JEAN-PIERRE: Über siliciumhaltige Azofarbstoffe und ihre Zwischenprodukte (H. Hopff\*).
- BÜHRER HEINRICH: Synthese und Polymerisation der Leuchsanhydride einiger  $\alpha$ -Mercapto- und  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren (P. Pino\*).
- DITTES WERNER: Mikrokinetik der katalytischen Reduktion von Nitrocyclohexan und Entwicklung eines Dreiphasen-Stufenreaktors (J. R. Bourne\*).
- GUJER URS: Über Trimethylsilyl-substituierte Indigoide und Entwicklungsfarbstoffe (H. Hopff\*).
- HABERTHÜR URS: Unipolymerisation und Copolymerisation von 2,5-Dioxopiperazin und Cyclo-di- $\beta$ -alanyl (P. Pino\*).
- HEINISCH KURT ARTHUR: Untersuchung der chemischen Struktur formaldehydvernetzter Baumwollcellulose (H. Zollinger\*).
- LEUTERT GERHARD: Theoretische und experimentelle Untersuchungen an Platten-Elektrofiltern (A. Guyer\*).
- SCHINDLER ALFRED: Modell für die Beschreibung von Stofftransport mit chemischer Reaktion in heterogenen Festkörpern (N. Ibl\*).
- SCHMITZ ALFRED: Beitrag zur Aufklärung des Mechanismus der Hydrolyse von Chlortriazin (H. Zollinger\*).
- SNYCKERS FRITZ: A Study in the Mechanism of Sterically Hindered Azo Coupling Reactions (H. Zollinger\*).
- STOFER BERNARD: Über die Assoziation von Polypropylen (P. Pino\*).
- VOGELSANGER ROLF: Spirodienone als neue Farbstoff-Reaktivgruppen (H. Zollinger\*).
- WIDMER ULRICH: Beitrag zur Kenntnis der Assoziation von Azofarbstoffen (H. Zollinger\*).
- WIEDERKEHR HERMANN: Kristallisationspotentiale in wässrigen Lösungen (N. Ibl\*).
- WIEDMER RENATUS: Beitrag zur thermischen und basenkatalysierten Reaktivität von  $\beta$ , $\gamma$ -ungesättigten Carbonsäuren (H. Zollinger\*).
- Pharmazeutisches Institut*
- MEILI SYLVIA: Molekulare Verteilung von <sup>14</sup>C-Dimethyl-d-Tubocurarin & <sup>14</sup>C-Toxiferin in der muskulären Endplatte (P. G. Waser\*).
- MERKI FRANZ: Über das Bindungsvermögen von Wolle für Lokalanästhetika (J. Büchi\*).
- SCHAUB ERHARD: Die Wirkung einiger Neuro- & Psychopharmaka auf die Membran-ATP-Ase und Acetylcholinesterase von «Synaptosomen» aus dem Cortex (P. G. Waser\*).
- Agrikulturchemisches Institut*
- AMADÒ RENATO: Isolierung und Charakterisierung einer Pektin-Lyase von *Aspergillus niger* (H. Neukom\*).
- BERÜTER JOSEF: Untersuchungen über das Verhalten von Spinat und Gerste gegenüber dem herbiziden Wirkstoff Ioxynil (H. Neukom\*).
- GEISSMANN THEODOR: Untersuchungen über die oxydative Gelierung von Weizenmehlpentosanen und Phenolcarbonsäureestern von Polysacchariden (H. Neukom\*).
- Institut für Tierernährung*
- BIEDERMANN ROGER: Der Einfluß von Art und Menge des Futterfettes auf den Verlauf des Fettstoffwechsels bei der Legehennen und auf die Zusammensetzung des Eierfettes (A. Schürch\*).
- DACCORD ROGER: Influence d'un supplément de foin à un aliment concentré sur le métabolisme énergétique du mouton (A. Schürch\*).
- PFIRTER HANS-PETER: Untersuchungen über Umsatz und Verwertung von Methionin- und Sulfatschwefel bei Schwein und Ratte (A. Schürch\*).



## Chronik



Prof. Dr. Max Brunner zum 70. Geburtstag

Am 13. Juni 1971 vollendete Prof. Dr. Max Brunner das siebente Lebensjahrzehnt. Hierzu seien ihm die besten Glückwünsche dargebracht.

Seine ersten Jahre verbrachte Max Brunner in Rüti ZH, wo sein Vater Lehrer war. Die Primarschule und das humanistische Gymnasium durchlief er in Zürich, wobei die Gymnasialzeit mit den hektischen Jahren des Ersten Weltkrieges zusammenfiel. Der junge Maturand fühlte sich zu den exakten Wissenschaften hingezogen und trat in die ETH ein, wo er 1924 das Fachlehrerdiplom in Naturwissenschaften erhielt. Bei HERMANN STAUDINGER, dem nachmaligen Nobelpreisträger, wurde er Assistent und promovierte bei ihm mit einer Arbeit über hochpolymere organische Stoffe. Auf Grund der Promotionsarbeit wurde ihm die Swiss Ramsay Memorial Fellowship zuerkannt und ein Studienaufenthalt während 1½ Jahren im Laboratory of Physical Chemistry der Universität Cambridge (England) ermöglicht. Er kehrte an die ETH zurück als wissenschaftlicher Mitarbeiter und Assistent im Laboratorium für Physikalische und Elektrochemie. Seine damals ausgeführte Arbeit über die Oxydation von *n*-Hexan trug ihm als Anerkennung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft die Alfred-Werner-Medaille ein.

Dreißigjährig trat Max Brunner in die junge Hauptabteilung B der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt (EMPA) ein, zunächst als wissenschaftlicher Mitarbeiter des Direktors, Professor P. SCHLÄPFER. Als eine wesentliche Aufgabe fiel ihm dort zuerst der Ausbau der chemischen Laboratorien der EMPA zu. Mit knappen Mitteln (auch der Bund spürte die finanziellen Engpässe der dreißiger Jahre) galt es, in ehemaligen Privathäusern in unmittelbarer Nähe der ETH chemische Arbeitsräume einzurichten. Was damals geschaffen wurde, mußte – *faute de mieux* – über dreißig Jahre lang, zuletzt in unvorstellbarer Enge, fast die ganze EMPA-B beherbergen. Daß dies bis zum Schluß möglich war, spricht für Max Brunners Organisations-

und Improvisationstalent. Daneben setzte ihn sein Chef für alle möglichen und unmöglichen Aufgaben ein, z.B. etwa: Praktische Gebrauchsprüfung eines Touristenbrennstoffs im Hochgebirge, oder Überwachung der Vorführexperimente von «Erfindern», wobei es nicht ohne Wildwest mit Nachtwachen und Einsatz von Schreckpistolen abging.

Von Grund auf hatte Max Brunner die ihm übertragenen Arbeitsbereiche in die EMPA einzuführen und auszubauen: Organische Analytik, Organische Technologie, Prüfung der Kunststoffe, Motortreibstoffe und Schmiermittel. In den Jahren des Zweiten Weltkrieges war er maßgeblich mitbeteiligt, als es darum ging, aus einer kümmerlichsten Rohstoffbasis heraus Ersatztreibstoffe zu beschaffen und in ihren Gebrauchseigenschaften zu bewerten. Auch nach Rückkehr normaler Zustände lag ihm die Wissenschaft über die Motortreibstoffe besonders am Herzen. Seine Habilitationsarbeit an der ETH handelte über ein einschlägiges Thema. Seine andere bevorzugte Sparte waren die Schmiermittel, wozu er durch seinen englischen Freund, F.P. BOWDEN, den bekannten Grundlagenforscher über Reibung und Schmierung, angeregt wurde. Treibstoffe und Schmiermittel waren die Themen, über die Max Brunner seit 1950 an der ETH las. Zahlreich sind seine Publikationen auf diesen Gebieten. Auch für den Nichtfachmann lesen sie sich angenehm, weil sie stets in einem sehr gepflegten Deutsch geschrieben waren, unverkennbares Nachwirken der humanistischen Gymnasialzeit ihres Autors. Die Lehrtätigkeit an der ETH wurde 1956 vom Bundesrat mit dem Professortitel gewürdigt. Bei in- und ausländischen Fachkörperschaften hatte Max Brunner in führender Stellung mitzuwirken, so als erster Präsident des CEC (Coordinating European Council for the Development of Performance Tests for Engine Fuels and Lubricants). Neben dem fachlichen Wissen wurde dabei auch seine Viersprachigkeit sehr geschätzt. – Neben seinem Beruf pflegt Max Brunner eine ganze Reihe von Hobbies. Von jung auf begeisterter Alpinist, bestieg er zur Sommers- und Winterszeit Hunderte von Bergen, mit Vorliebe auf ungewöhnlichen und schwierigen Routen. Passionierter Automobilist seit den zwanziger Jahren (als es noch ein Vergnügen war), ist er es bis heute geblieben. Mit seiner Kamera wußte er auf Reisen und Bergfahrten die Schönheiten am Wege einzufangen und auch andere mit launigen Kommentaren daran teilhaben zu lassen. An häuslichen Künsten pflegt er mit beachtlicher Könnerschaft Klavierspiel und Malerei. Fürwahr eine Palette von Liebhabereien, die ihm die Zeit nicht lang werden läßt.

35 Jahre hielt Max Brunner der EMPA die Treue, bis zu seinem «altersbedingten» Rücktritt. Auch nachher noch las er weiter an der ETH und wird dies noch über die Siebzig hinaus tun, bis sich ein Nachfolger für ihn findet. Daß er die Zustimmung dafür gab, zeugt für jung gebliebenen Sinn und ungebrochene Schaffenskraft. Mögen ihn diese Eigenschaften und Wohlergehen in allen Dingen auch durch sein weiteres Leben begleiten, das sei ihm von Herzen gewünscht. H. P.

## Ehrungen

*Preise der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft.* Anlässlich ihrer diesjährigen Frühjahrsversammlung verlieh die Schweizerische Chemische Gesellschaft die Paracelsus-Medaille und den Werner-Preis mit Medaille. Mit der Paracelsus-Medaille ausgezeichnet wurde Professor J.M. ROBERTSON, Glasgow, für seine großen Verdienste um die Entwicklung der röntgenographischen Strukturanalyse. Durch wegweisende Anwendung seiner Methodik hat er wesentlich zum Fortschritt der Chemie beigetragen. – Der Werner-Preis mit Medaille wurde Dr. J. RÉTEY, ETH Zürich, verliehen für seine Beiträge zur Kenntnis von Stereochemie und Mechanismus enzymatischer Reaktionen.

**Friedrich-Miescher-Preis.** Im Rahmen der 3. Jahrestagung der Union der Schweizerischen Gesellschaften für experimentelle Biologie wurde MARTIN A. BILLETER, Institut für Molekularbiologie der Universität Zürich, der Friedrich-Miescher-Preis verliehen. Der Miescher-Preis wurde vorletztes Jahr vom Friedrich-Miescher-Institut der CIBA zum hundertsten Jahrestag der Entdeckung der Nukleinsäuren durch den Basler Physiologen MIESCHER gestiftet und wurde dieses Jahr zum zweitenmal verliehen. Dr. BILLETER befaßt sich vor allem mit der Strukturaufklärung des Erbmaterials bakterieller Viren. Zusammen mit HINDLEY (Bristol), DAHLBERG und GOODMAN (Genf) und WEISSMANN (Zürich) gelang es ihm, die Struktur eines ersten Teilstückes einer solchen Ribonukleinsäure zu ermitteln (vgl. Seite 181–187 dieses Heftes).

Die veterinär-medizinische Fakultät der Universität Zürich verlieh anlässlich der Stiftungsfeier der Universität Prof. Dr. med. FRANZ BORBÉLY, Leiter des Schweizerischen Toxikologischen Informationszentrums, die Würde eines Ehrendoktors. Professor BORBÉLY erkannte schon früh die Bedrohung unserer Welt durch Gifte und setzte sein umfassendes Fachwissen und die ganze Kraft seiner Persönlichkeit zur Bekämpfung dieser Gefahren ein.

**Universität Basel.** Prof. Dr. ROBERT SCHENK ist als Leiter des Laboratoriums für Elektronenmikroskopie zurückgetreten.

**Universität Bern.** Mit einem Lektorat betraut wurden NIKLAUS RAGAZ und HANS PETER BLAU, beide für angewandte Mathematik, insbesondere Computer-Programmierung, sowie Dr. PETER ENGEL für ausgewählte Kapitel der Kristallographie und Strukturbestimmung. – Prof. Dr. HANS ZIMMER (USA), wurde für die zweite Hälfte dieses Jahres als Gastdozent für moderne synthetische Methoden der organischen Chemie, einschließlich photochemischer Verfahren und NMR-Spektroskopie von schweren Kernen, eingeladen.

**Universität Genf.** Zum Ordinarius befördert wurden die außerordentlichen Professoren RICHARD H. EPSTEIN für Molekularbiologie, BERNHARD LEVRAT für Kernphysik, GILBERT TURIAN für allgemeine Mikrobiologie und ROGER LACROIX für theoretische Physik.

**Universität Lausanne.** Der Waadtländer Staatsrat hat die folgenden Herren zu Assistenzprofessoren ernannt: Dr. HANS MOLL für organische Chemie, Dr. ANDRÉ MERBACH und Dr. RAYMOND ROULET für anorganische Chemie.

**Universität Neuenburg.** Dr. ROLAND WENGER wurde zum Lehrbeauftragten für Biochemie ernannt.

**Universität Zürich.** Dr. sc. nat. MARTIN A. BILLETER hat sich für das Gebiet der Molekularbiologie habilitiert. – Als ordentlicher Professor für biomedizinische Technik an der medizinischen Fakultät und als Direktor des vorgesehenen Instituts für biomedizinische Technik wurde Prof. Dr. MAX ANLIKER gewählt. – Prof. Dr. RENÉ HUMBEL, Assistenzprofessor für Biochemie an der medizinischen Fakultät, wurde zum Extraordinarius befördert.

**ETH Lausanne.** Zu außerordentlichen Professoren für Mathematik wurden gewählt: Dr. GIOVANNI CORAY, zur Zeit Dozent an der Universität Montreal (Kanada), und Dr. DOMINIQUE DE WERRA, zur Zeit Assistenzprofessor an der Waterloo-Universität, Ontario (Kanada).

**ETH Zürich.** Dr. WALTER SIEGFRIED, Privatdozent für praktische Werkstoffkunde, wurde zum Titularprofessor ernannt. – Es haben sich habilitiert: Dr. THOMAS LEISINGER für Mikrobiologie, Dr. MARCEL SOLIA für Pharmazeutik, Dr. JOSEPH SEIBL für organische Chemie.

**Hundertjahrfeier der Abteilung für Landwirtschaft der ETH Zürich.** Die einzige landwirtschaftliche Lehranstalt auf Hochschulestufe in der Schweiz, die Abteilung VII der ETH Zürich, feiert am 25./26. Juni 1971 ihr hundertjähriges Bestehen. Aus diesem Anlaß wurde ein Fonds für Forschung und Ausbildung an der Abteilung für Landwirtschaft der ETH Zürich, der Agrofonds 1971, geschaffen.

† Dr. Max Hintermann. Kurz nach Vollendung seines 70. Lebensjahres ist Dr. MAX HINTERMANN, Mitglied des Verwaltungsrates der Alusuisse, gestorben. Der Verstorbene hat seit 1930 für die Alusuisse gewirkt, ab Ende 1963 als Mitglied der Generaldirektion und seit Frühjahr 1967 als Verwaltungsratsmitglied.

## Informationen

### Vorträge

**Berner Chemische Gesellschaft.** 18. Juni: Prof. Dr. P. ZÄHLER (Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern), Protein-Lipoid-Wechselwirkungen in Zellmembranen. – 2. Juli: Hauptversammlung der Berner Chemischen Gesellschaft und Vortrag von Prof. Dr. A. LUDI (Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern), Photoelektronenspektroskopie, Einführung in eine neue Methode (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des anorganischen Instituts der Universität).

**Chemische Gesellschaft Freiburg.** 21. Juni: Professor H. A. STAAB (Universität Heidelberg), Thema noch nicht bekannt (dieser Vortrag findet ausnahmsweise an einem Montag statt). – 29. Juni: Prof. Dr. S. FALLAB (Institut für anorganische Chemie der Universität Basel), Thema noch nicht bekannt (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität).

**Stiftung für die Paul-Karrer-Vorlesung und Chemische Gesellschaft Zürich.** 30. Juni: 13. Paul-Karrer-Vorlesung. Dr. B. WITKOP (Laboratory of Chemistry NIAMD, National Institute of Health, Bethesda, Maryland), Neue Ziele in der Naturstoffchemie: Der Organische Chemiker als Wegbereiter der Biochemie und Medizin (18.15 Uhr in der Aula der Universität Zürich, Hauptgebäude).

**Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section de Chimie.** 23. Juni: Dr. A. THOMAS (Firmenich, Genève), La chimie des

monoterpènes à squelette anormal (17 h. 30 à l'auditoire XII, Ecole de Chimie, Lausanne)

**Société chimique de Genève.** 18. Juni: Prof. Dr. E. GRANDJEAN (Institut für Hygiene und Arbeitsphysiologie der ETH Zürich), La pollution atmosphérique.

**Photographisches Kolloquium der ETH Zürich.** 17. Juni: Dr. W. GROSSMANN (Gretag AG, Regensburg), Das Kopieren von Farbnegativen. – 1. Juli: Dr. Hans Meier (Forschungsinstitut für Geochemie, Bamberg), Mechanismus der organischen Photohalbleiter. – 15. Juli: Prof. Dr. W. WAIDELICH (Physikalisches Institut der TH Darmstadt), Informationsspeicherung in nichtkonventionellen Medien, insbesondere in Alkalihalogeniden (jeweils 17.15 Uhr im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

**Dechema-Jahrestagung 1971.** Am 24./25. Juni 1971 findet in Frankfurt am Main die diesjährige Jahrestagung der Dechema (Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen) statt, zugleich als 104. Veranstaltung der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen. Die Themen der Plenarvorträge lauten: Forschungen auf dem Gebiet der Hochdruckhydrierung (J. C. VLUGTER, Enschede), Zur Wirkung von Adsorptionsschichten auf die Wärmeübertragung zwischen flüssigen Phasen (W. NITSCH, München), Die Bedeutung der technisch-wissenschaftlichen Information für Forschung und Entwicklung (D. BEHRENS, Frankfurt am Main). In kürzeren Vorträgen

werden die folgenden Themengruppen behandelt: 1. Technische Chemie. 2. Probleme des Umweltschutzes. 3. Werkstoffe und Konstruktionen im Chemie-Apparatebau. Das ausführliche Programm sowie Anmeldevordrucke sind erhältlich bei der Dechema, Postfach 970 146, D-6 Frankfurt am Main.

4. *Europäisches Symposium «Lebensmittel – Fortschritte in der Verfahrenstechnik der Lebensmittelverarbeitung mit besonderer Berücksichtigung der Proteine, Enzyme und Aromen»*. Das 4. Europäische Symposium «Lebensmittel», das von der Arbeitsgruppe «Lebensmittel» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen vorbereitet wird, kann nicht, wie vorgesehen, vom 6. bis 9. Juli 1971 in Prag stattfinden. Nach einem Beschluß der Delegierten der Arbeitsgruppe wird es nun vom 25. bis 28. Oktober 1971 in Frankfurt am Main durchgeführt.

II. *International Conference on Calorimetry and Thermodynamics*. Diese von der IUPAC veranstaltete Tagung wird vom 12. bis 14. Juli 1971 in Orono, Maine (USA), durchgeführt. Auskunft erteilt Dr. S. GUNN, University of California Radiation Laboratory, Livermore, Calif. 94550 (USA).

IV. *International Symposium on Magnetic Resonance*. Das Weizmann Institute of Science, Rehovot, und die Hebrew University, Jerusalem, veranstalten unter der Schirmherrschaft der International Society of Magnetic Resonance, der IUPAC, der International Union of Biological Sciences und der Israel Academy of Sciences and Humanities vom 24. bis 31. August 1971 dieses Symposium. Die Adresse für nähere Auskunft lautet: Executive Committee, The IV. International Symposium on Magnetic Resonance, The Weizmann Institute of Science, Rehovot (Israel).

*International Symposium on the Chemistry of Small Ring Compounds and on Activated Multiple Bonds*. Das kürzlich unter dem alten Thema «International Symposium on the Chemistry of Small Ring Compounds and Applications» angekündigte Symposium, das vom 13. bis 16. September 1971 in Louvain (Belgien) stattfindet, ist im Sinne der Überschrift erweitert worden. Auskunft erteilt Dr. L. VAN SIMAEYS, Société chimique de Belgique, Schapenstraat 37, B-3000 Louvain.

IX. *IUPAC Microsymposium on Macromolecules: Thermodynamics of Interactions in Polymer Solutions*. Diese Veranstaltung wird vom 6. bis 9. September 1971 in Prag durchgeführt. Nähere Auskunft erteilt das PMM Sekretariat, c/o Institute of Macromolecular Chemistry, 1888 Petriny, Prag 6 (CSSR).

*Fortbildungskurs über «Fette als funktionelle Bestandteile von Lebensmitteln»*. Am Agrikulturchemischen Institut der ETH Zürich wird am 30. September/1. Oktober 1971 ein Fortbildungskurs für Lebensmittelwissenschaftler mit dem Thema «Fette als funktionelle Bestandteile von Lebensmitteln» abgehalten. Das Programm umfaßt 13 Vorträge aus den Gebieten der Chemie und Analytik der Fettfraktion, der funktionellen Eigenschaften der Fette und der Bedeutung der Fette bei der Verarbeitung von Lebensmitteln. Das Programm steht ab 1. Juni 1971 zur Verfügung und ist zu beziehen bei Prof. Dr. J. SOLMS, Agrikulturchemisches Institut der ETH, Universitätsstraße 2, 8006 Zürich.

XIV. *Internationales Feuerfest-Kolloquium*. Dieses Kolloquium findet auf Einladung des Instituts für Gesteinshüttenkunde an der TH Aachen, des Forschungsinstituts der Feuerfest-Industrie, Bonn, und des VDEh, Düsseldorf, in der zweiten Oktoberhälfte 1971 statt. Das Thema lautet: Feuerfeste Zustellung im Hochofen und im Winderhitzer. Anfragen für Auskunft sind zu richten an das Institut für Gesteinshüttenkunde der RWTH Aachen, Mauerstraße 5, D-51 Aachen.

VIII. *International Symposium on the Chemistry of Natural Products*. The Indian National Science Academy veranstaltet vom 6. bis 12. Februar 1972 in Dehli (Indien) unter der Schirmherrschaft der IUPAC das VIII. International Symposium on the Chemistry of Natural Products. Auskunft erteilt Professor S. RANGASWAMI, Secretary, VIII. IUPAC Symposium on the Chemistry of Natural Products, Indian National Science Academy, Bahadur Shah Zafar Marg, New Delhi 1 (Indien).

8. *Internationaler Kongreß für Klinische Chemie*. Die Dänische Gesellschaft für Klinische Chemie und Klinische Physiologie veranstaltet unter der Schirmherrschaft der International Federation of Clinical Chemistry den 8. Internationalen Kongreß «Klinische Chemie» vom 19. bis 23. Juni 1972 in Kopenhagen. Für nähere Auskunft wende man sich an: 8th International Congress on Clinical Chemistry, Department of Clinical Chemistry, Rigshospitalet, Blegdamsvej 9, DK-2100 Kopenhagen.

*Internationales Symposium über Makromoleküle*. Der Verband der finnischen chemischen Industrie veranstaltet vom 2. bis 8. Juli 1972 in Helsinki (Finnland) das IUPAC-Symposium on Macromolecules. Die Adresse für nähere Auskunft lautet: Dr. J. LARINKARI, The Federation of Finnish Chemical Industry, P.O. Box 13028, SF-00130 Helsinki 13 (Finnland).

*International Water Supply Congress and Exhibition*. The International Water Supply Association veranstaltet vom 11. bis 15. September 1972 in New York den IX. International Water Supply Congress and Exhibition. Nähere Auskunft erteilt The Exhibition Manager, International Water Supply Association, 34 Park Street, London W1 (England).

IV. *Internationale Chemie-Ausstellung und Mac '72*. In Mailand wird vom 25. bis 31. Oktober 1972 die IV. Internationale Chemie-Ausstellung und Mac '72 abgehalten. Diese Veranstaltung wird alle drei Jahre von der FAST, Federazione delle Associazioni Scientifiche e Tecniche, organisiert und schließt an die Achema in Frankfurt und den Salon de la Chimie in Paris an. In Verbindung mit der Ausstellung werden zahlreiche wissenschaftliche Treffen abgehalten. Für nähere Auskunft wende man sich an die FAST, Piazzale R. Morandi, 2, I-20121 Milano.

3. *Weltkongreß «Reinhaltung der Luft» und ENVITEC*. In Düsseldorf findet vom 4. bis 8. Juni 1973 der 3. Weltkongreß «Reinhaltung der Luft» statt. Die Präsidenschaft und das Sekretariat der IUAPPA (International Union of Air Pollution Prevention Associations) liegt bei der Kommission Reinhaltung der Luft des Vereins Deutscher Ingenieure (VDI). In Verbindung mit dem Kongreß wird vom 4. bis 9. Juni 1973 die ENVITEC (Internationale Ausstellung für Umweltschutz und Umwelttechnik) veranstaltet. Auskunft erteilt die Düsseldorfer Messegesellschaft NOWEA, Postfach 10203, D-4 Düsseldorf 10.

*Fourth International Conference on Vacuum Metallurgy*. Dieser Kongreß wird vom 4. bis 8. Juni 1973 in Tokio (Japan) veranstaltet. Das erste Zirkular ist erschienen und kann angefordert werden bei Mr. S. TABATA, Conference Secretariat, The Iron and Steel Institute of Japan (Nippon Tekko Kyokai), Keidanren Kaikan (3rd Floor), 9-4 Otemachi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo (Japan).

*Dechema-Erfahrungsaustausch*. Die Blattfolge *Sedimentieren* mit den Untertiteln «Absetzapparate», «Klärer», «Eindicker», und «Flockungsklärbetten» ist erschienen. Sie umfaßt 70 Blätter mit 47 Abbildungen, 4 Tabellen und 78 Literaturstellen, eingebunden in Plastic-Ringordner. Die Kosten betragen für Nichtmitglieder der Dechema DM 33,25, für Mitglieder DM 26,60 zuzüglich Versandgebühren.

«Kontakte», eine neue Hauszeitschrift der Firma Merck. Um den Kontakt zwischen Hersteller und Kunden noch intensiver zu pflegen, hat die Firma E. Merck, Darmstadt, eine Hauszeitschrift für den Chemiker ins Leben gerufen. *Kontakte* ist eine Zeitschrift, die in zwangloser Folge erscheinen wird. Sie will die vorhandenen Fachzeitschriften nicht konkurrenzieren. Vielmehr soll es ihre Aufgabe sein, die vielfältigen Möglichkeiten, die neue Mercksche Reagenzien und Laborpräparate erschließen, zu beschreiben und neue Methoden auf dem Gebiet der Chemie vorzustellen. Das erste sechsen erschienene Heft von *Kontakte* umfaßt Beiträge über Flüssige Kristalle, Polymergebundene unlösliche Enzyme, Anwendungsmöglichkeiten für chromatographische Träger, Neue Lösungsmittel für die UV-Spektroskopie und Rotationsdispersion, Natriumdihydrido-

bis (2-methoxyäthoxy)-aluminat, Moderne Methoden zur Ätherspaltung. Die Zeitschrift wird an Chemiker kostenlos versandt. Anfragen sind zu richten an E. Merck AG, Postfach 4119, D-61 Darmstadt 2.

*Journal of Applied Electrochemistry.* Im Verlag Chapman & Hall, London, ist eine neue Zeitschrift mit diesem Titel erschienen. Sie umfaßt Themen wie Elektrochemische Verfahrenstechnik, Stromquellen, Elektrosynthese, Elektrometallurgie, Elektrobiologie, Elektrochemie von Festkörpern und Schmelzen. Das Abonnement für vier Hefte jährlich kostet £ 10.00 (für Einzelbezieher £ 3.00).

*Ausbildung von Kautschuktechnikern in der Schweiz.* Nachdem vor nicht allzulanger Zeit die schweizerische Kautschukindustrie eine neue Berufslehre, den Kautschukanten-Beruf, ausgearbeitet und eingeführt hat, sieht sie sich veranlaßt, auch für eine höhere Ausbildungsstufe Schritte zu unternehmen, um den Nachwuchs des höheren Kaders und damit die Kontinuität in der Entwicklung und der Fabrikation auf diesem Spezialgebiet der Kunststoffchemie zu erhalten. Da bereits in England durch die IRI (Institution of Rubber Industry) seit langem die sogenannten LIRI-Kurse (Licentiate of the Institute of Rubber Industry) durchgeführt werden, und auch einige größere Kautschukfirmen in Europa dieses Kursprogramm übernommen haben, lag es nahe, sich primär an das bewährte Ausbildungsprogramm anzulehnen. Die LIRI-Absolventen können zwar hinsichtlich allgemeiner Ausbildung einem Ingenieur HTL nicht gleichgestellt werden, erreichen bzw. übertreffen aber diesen Standard auf dem Spezialgebiet der Kautschuktechnologie. Die dem Verband Schweizerischer Gummi- und Thermoplast-Industrieller (VSCT) angeschlossenen kautschukverarbeitenden Industrien haben die Frage der Ausbildung von Kautschuktechnikern auf einer breiteren Basis neu überprüft und diesbezüglich mit der LIRI verhandelt. Eine neugegründete Organisation, ECSRI (Education Committee of the Swiss Rubber Industry), übernimmt die Organisation der Kurse, die Überwachung der Ausbildung, die Prüfung und Ausstellung der Diplome sowie den Verkehr mit der LIRI. Administrativ sollen die Arbeiten über das Sekretariat des VSCT abgewickelt werden. Die Kurse werden als Abendkurse durchgeführt, mit Ausnahme der praktischen Arbeiten und Übungen. Die Kursdauer beträgt drei Jahre; der erste Kurs soll im Herbst 1971 durchgeführt werden.

*Der Lebensmittelingenieur, eine neue Studienrichtung.* 1975/76 werden die ersten Lebensmittelingenieure (Dipl. Lm.-Ing. ETH) die Eidgenössische Technische Hochschule Zürich verlassen. Diese neue Studienrichtung an der Abteilung für Landwirtschaft entsteht durch eine Neugestaltung der Ausbildung in Molkereitechnik und Agrotechnologie. In dem achtsemestrigen Studium wird das Hauptgewicht auf die Fächer Milchtechnologie, Mikrobiologie und allgemeine Lebensmitteltechnologie gelegt. Die ETH Zürich ist die erste und einzige Hochschule der Schweiz, welche die Ausbildung zum Lebensmittelingenieur ermöglicht. Im Ausland ist der akademische Titel des Lebensmittelingenieurs bereits bekannt. Sie sind als Fachleute vor allem in der Nahrungsmittelindustrie sowie in Regierungsstellen der Entwicklungsländer gesucht, wo die Auswertung der landwirtschaftlichen Rohprodukte von entscheidender Bedeutung für das Land sein kann. Die Aufteilung des Studiengangs an der Abteilung für Landwirtschaft zwischen Ingenieur-Agronom und Lebensmittel-Ingenieur widerspiegelt die sinnvolle Unterscheidung in Nahrungsmittelproduktion und -Verarbeitung.

*Preis «Biochemische Analytik».* Dieser mit 10000 DM dotierte Preis wurde von Boehringer Mannheim GmbH gestiftet. Er wird für hervorragende Arbeiten auf dem Gebiet der biochemischen Analytik alle zwei Jahre anlässlich der Tagung «Biochemische Analytik» in München vergeben. Für die Verleihung während der Tagung 1972 (25. bis 28. April) können Arbeiten, die in der Zeit zwischen dem 1. Januar 1970 und dem 30. Sep-

tember 1971 publiziert oder zur Publikation angenommen sein müssen, bis spätestens 15. November 1971 in dreifacher Ausfertigung eingereicht werden an Dr. ROSMARIE VOGEL, Sekretärin für den Preis «Biochemische Analytik», Nußbaumstraße 20, D-8000 München 15.

*Der neue Erweiterungsbau des Maschinenlaboratoriums der ETH Zürich.* In den Jahren 1966 bis 1970 entstand an der Clausius-/Tannen-/Sonneggstraße in Zürich ein Erweiterungsbau des Maschinenlaboratoriums der ETH. In dem eleganten 10 ½ geschossigen Gebäude – davon fünf Geschosse unter der Erdoberfläche – mit Fassaden aus Stahl und Glas sind neben zahlreichen Normlabors, Übungs- und Institutsräumen auch drei Großlabors, eine Apparatehalle, ein Großauditorium mit 350 Plätzen, ein Kleinauditorium mit 120 Plätzen, ein Erfrischungsraum sowie Installations- und Spezialräume untergebracht. Der von Professor C. E. GEISENDORF konzipierte Neubau erweitert das Maschinenlaboratorium um 60%. In das vollverglaste Erdgeschoß ist eine Fußgängerarkade eingezogen, die den Durchblick in die große Maschinenhalle erlaubt. Zwei bestehende ETH-Institute sind kürzlich in diesen Neubau verlegt worden, nämlich das Institut für Verfahrens- und Kältetechnik (Leiter: Prof. Dr. P. GRASSMANN) sowie das erst seit 1970 bestehende und derzeit von Prof. Dr. WILLFRIED EPPRECHT geleitete Institut für Materialwissenschaften, zu dem folgende Laboratorien, die sich mit Werkstoffen befassen, gehören: EMPA-Lehrbetrieb (Prof. Dr. TH. ERISMANN, Direktionspräsident der EMPA), Ingenieurchemie (Prof. Dr. A. BUKOWIECKI), Metallische Werkstoffe (interimistischer Leiter: dipl. Ing. J. REISSNER), Metallurgie und Gießereikunde (Prof. Dr. B. MARINCEK), Werkstofflehre (Prof. Dr. W. EPPRECHT). Diese Laboratorien sind bezüglich Unterricht und Forschung selbständig, doch stehen ihnen zahlreiche Hilfsbetriebe und Übungsräume mit größeren Apparaten im Institut für Materialwissenschaften gemeinsam zur Verfügung. Dieses ist am Unterricht von nicht weniger als sieben Abteilungen der ETH beteiligt. Insgesamt wurden Ende 1970 neben den Institutsleitern 34 Assistenten und weitere Mitarbeiter beschäftigt, außerdem gegen 20 Doktoranden.



## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neue Mitglieder

Urs J. Calame, dipl. Chem. HTL, Via S. Stefano, 6832 Pedrinale  
Ulrich Schwarz, stud. chem., Alpenstraße 12, 3084 Wabern  
Fritz Dick, stud. chem., Grubenstraße 39, 3123 Belp  
Ulrich Remund, stud. chem., Parkstraße 1, 3014 Bern

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 März 1971, verglichen mit März des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

| Warenbezeichnung                                                                                                                                                                                   | Kapitel | Export         |                          |                | Import                   |                |                          | März 1970      | Total Jan. bis März 1970 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|
|                                                                                                                                                                                                    |         | März 1971      | Total Jan. bis März 1971 | März 1970      | Total Jan. bis März 1970 | März 1971      | Total Jan. bis März 1971 |                |                          |
| Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen                                   | 28      | 6567           | 17 050                   | 5392           | 15 488                   | 25 719         | 68 685                   | 20 563         | 59 441                   |
| Organische chemische Erzeugnisse                                                                                                                                                                   | 29      | 156 420        | 464 500                  | 154 915        | 416 856                  | 116 658        | 298 661                  | 85 099         | 253 815                  |
| Pharmazeutische Erzeugnisse                                                                                                                                                                        | 30      | 79 989         | 233 239                  | 70 792         | 206 658                  | 18 414         | 51 595                   | 14 643         | 48 317                   |
| Chemische Düngemittel                                                                                                                                                                              | 31 a    | 93             | 258                      | 43             | 74                       | 5 403          | 15 133                   | 4 001          | 14 537                   |
| Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten                                                                    | 32      | 97 731         | 269 188                  | 74 285         | 220 831                  | 21 939         | 57 841                   | 19 900         | 52 841                   |
| Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel                                                                                                                      | 33      | 22 625         | 54 323                   | 18 478         | 52 572                   | 11 111         | 29 181                   | 10 736         | 30 808                   |
| Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs | 34      | 10 571         | 27 726                   | 10 011         | 28 170                   | 8 320          | 20 392                   | 5 884          | 17 545                   |
| Eiweiß-Stoffe und Klebstoffe                                                                                                                                                                       | 35      | 1 134          | 2 742                    | 756            | 2 427                    | 3 024          | 7 892                    | 2 422          | 7 032                    |
| Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen, leicht entzündliche Stoffe                                                                                       | 36 b    | 422            | 1 544                    | 382            | 1 855                    | 773            | 1 653                    | 417            | 1 210                    |
| Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke                                                                                                                                                   | 37 c    | 160            | 332                      | 103            | 406                      | 926            | 2 310                    | 819            | 2 539                    |
| Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie                                                                                                                                                  | 38      | 53 750         | 123 105                  | 51 863         | 130 862                  | 16 662         | 43 208                   | 19 015         | 42 629                   |
| Kunststoffe, Celluloseäther und -ester                                                                                                                                                             | 39 d    | 26 856         | 71 010                   | 20 573         | 62 699                   | 50 693         | 137 679                  | 48 666         | 140 984                  |
| Diverse Chemikalien und Rohstoffe gemäß Erläuterung                                                                                                                                                | div. e  | 5 948          | 15 431                   | 4 932          | 15 183                   | 21 803         | 61 317                   | 17 683         | 54 130                   |
| <b>Total</b>                                                                                                                                                                                       |         | <b>462 266</b> | <b>1 280 448</b>         | <b>412 525</b> | <b>1 154 081</b>         | <b>301 445</b> | <b>795 547</b>           | <b>249 848</b> | <b>725 828</b>           |
| <b>Zuwachstate gegenüber dem Vorjahr in %:</b>                                                                                                                                                     |         | <b>+ 12,1</b>  | <b>+ 10,9</b>            | <b>+ 10,4</b>  | <b>+ 10,2</b>            | <b>+ 20,6</b>  | <b>+ 9,6</b>             | <b>+ 16,9</b>  | <b>+ 22,6</b>            |

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 1971, kumulativ für Januar bis März 1971, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

| Warengruppen                                         | März 1971        | Anteil in % der Gesamteinfuhr | Total Jan. bis März 1971 | März 1970        | Anteil in % der Gesamteinfuhr | Total Jan. bis März 1970 |
|------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 485 163          | 23,3                          | 1 280 186                | 412 723          | 22,7                          | 1 123 856                |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 127 613          | 6,2                           | 331 532                  | 106 269          | 5,8                           | 297 227                  |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 94 123           | 4,5                           | 240 131                  | 77 896           | 4,3                           | 214 036                  |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 15 371           | 0,7                           | 46 370                   | 20 354           | 1,1                           | 41 536                   |
| Diverse Metalle                                      | 122 804          | 5,9                           | 316 310                  | 116 723          | 6,4                           | 318 554                  |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 60 261           | 2,9                           | 151 680                  | 60 902           | 3,4                           | 159 302                  |
| Uhren                                                | 230 910          | 11,1                          | 579 705                  | 201 600          | 11,1                          | 545 678                  |
| Chemische Erzeugnisse                                | 462 266          | 22,2                          | 1 280 448                | 412 525          | 22,7                          | 1 154 081                |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 190 640          | 9,2                           | 513 954                  | 165 403          | 9,1                           | 469 947                  |
| Übrige Warengruppen                                  | 291 254          | 14,0                          | 796 442                  | 243 718          | 13,4                          | 691 405                  |
| <b>Total</b>                                         | <b>2 080 405</b> | <b>100,0</b>                  | <b>5 536 758</b>         | <b>1 818 113</b> | <b>100,0</b>                  | <b>5 015 622</b>         |
| <b>Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr (in %):</b>    | <b>+ 14,4</b>    |                               | <b>+ 10,4</b>            | <b>+ 7,7</b>     |                               | <b>+ 10,7</b>            |

## Schweizerische Gesamteinfuhr

| Warengruppen                                         | März 1971        | Anteil in % der Gesamtausfuhr | Total Jan. bis März 1971 | März 1970        | Anteil in % der Gesamtausfuhr | Total Jan. bis März 1971 |
|------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 306 003          | 11,1                          | 837 372                  | 247 381          | 10,7                          | 737 835                  |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 149 491          | 5,4                           | 389 611                  | 126 789          | 5,5                           | 344 788                  |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 65 920           | 2,4                           | 177 546                  | 51 610           | 2,2                           | 139 148                  |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 314 305          | 11,4                          | 746 699                  | 272 503          | 11,7                          | 607 726                  |
| Diverse Metalle                                      | 300 958          | 10,9                          | 835 187                  | 305 617          | 13,1                          | 920 907                  |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 78 472           | 2,9                           | 207 365                  | 73 778           | 3,2                           | 207 526                  |
| Uhren                                                | 19 362           | 0,7                           | 47 308                   | 14 980           | 0,6                           | 37 727                   |
| Chemische Erzeugnisse                                | 301 445          | 11,0                          | 795 547                  | 249 848          | 10,8                          | 725 828                  |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 258 590          | 9,4                           | 673 971                  | 226 231          | 9,7                           | 628 471                  |
| Übrige Warengruppen                                  | 955 887          | 34,8                          | 2 491 557                | 755 878          | 32,5                          | 2 134 236                |
| <b>Total</b>                                         | <b>2 750 433</b> | <b>100,0</b>                  | <b>7 202 163</b>         | <b>2 324 615</b> | <b>100,0</b>                  | <b>6 484 192</b>         |
| Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr (in %):           | + 18,3           |                               | + 11,1                   | + 27,1           |                               | + 29,0                   |

**Kongo Kinshasa.** Durch ein Gesetzesdekret vom 15. März 1971 wurde die Einfuhr von Rohmaterialien und Abfüllmaterial für die pharmazeutische Industrie (Position 30.03.90) von den Eintrittszöllen befreit. Diese Befreiung muß allerdings zuerst vom Finanzministerium bewilligt werden.

**Libanon.** Gemäß Beschluß des libanesischen Ministerrates wurde der Artikel 22 des bestehenden «Code de sécurité sociale» abgeändert. Gegenüber der bisherigen Regelung wird durch diese Modifikation die Gruppe der Abnehmer für die

staatlich importierten Arzneiwaren nicht unwesentlich erweitert.

**Syrien.** Durch ein Dekret vom 10. Februar 1971 hat der syrische Wirtschafts- und Außenhandelsminister die Einfuhr von gewissen chemischen Produkten, Pharmazeutika, Insektiziden für den Gebrauch im Haushalt sowie Kindernährmitteln der Bewilligungspflicht des Gesundheitsministeriums unterstellt.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Bücherbesprechungen

**Determination of Organic Compounds: Methods and Procedures.** Von F. T. WEISS. Chemical Analysis, herausgegeben von P. J. ELVING und I. M. KOLTHOFF, Vol. 32. X + 475 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 8.25. – Während der letzten Jahrzehnte erfuhr die Analytik organischer Verbindungen auf den Gebieten der funktionellen Analyse mittels chemischer Reagenzien, der Spektroskopie und Chromatographie eine starke Entwicklung. Der moderne Analytiker sieht sich einer Flut von Publikationen gegenüber, und es ist daher erfreulich, daß der Verfasser des vorliegenden Werkes die heute für die quantitative Bestimmung organischer Verbindungen zur Verfügung stehenden Methoden kritisch vergleichend zusammengestellt hat. – Der 16. Kapitel umfassende erste und wichtigste Teil des Buches ist der quantitativen Analyse verschiedener Stoffgruppen gewidmet, wobei chemische, spektroskopische und chromatographische Verfahren berücksichtigt werden. Die Anwendungsmöglichkeiten und Grenzen der Methoden werden mit Hilfe übersichtlicher Tabellen und vieler experimenteller Daten klar aufgezeigt. Sehr nützlich sind auch die Hinweise auf Störungen durch andere funktionelle Gruppen. Vom Verfasser als geeignet betrachtete Analysenverfahren werden im Detail wiedergegeben, so daß effektiv danach gearbeitet werden kann. Für den in der Praxis tätigen Analytiker ist der zweite, allerdings bloß vier Kapitel umfassende Teil des Buches sehr wertvoll. Hier finden sich interessante Angaben über die Spurenanalyse, die Untersuchung oberflächenaktiver Stoffe und die Analyse verschiedener Erdölprodukte. Schließlich wird auch die Analytik der Polymeren kurz beleuchtet. Im dritten und letzten Abschnitt (5 Kapitel) behandelt der Autor kurz die wichtigsten chromatographischen Verfahren. Dann geht er u. a. noch auf die Herstellung von Reagenzien, die Wasserbestimmung und einige wesentliche Einrichtungen des analytischen Laboratoriums ein. – Jedes der 25 Kapitel ist mit einem sorgfältig ausgewählten Literaturverzeichnis versehen. – Das Buch bietet einen ausgezeichneten Überblick über die Bestimmungsmöglichkeiten organischer Verbindungen. Eine Vielzahl von Analysenergebnissen erleichtert die Auswahl der jeweils geeigneten Methode. Das Werk dürfte gerade für industrielle und staatliche Kontroll-Laboratorien sehr nützlich sein. M. Sahli

**The Hydrated Electron.** Von E. J. HART und M. ANBAR. XIII + 267 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 125 s. – Die Entdeckung des hydratisierten Elektrons vor knapp

zehn Jahren bedeutete nicht nur für die Strahlungschemie, sondern für die Chemie als Ganzem einen entscheidenden Fortschritt. Das Teilchen  $e_{aq}^-$  ist für die Chemie wäßriger Systeme von vergleichbarer Wichtigkeit wie die Ionen  $OH^-$  und  $H^+$ . Die Bedeutung für breite Gebiete der Chemie, der chemischen Physik, der Strahlenbiologie, der Medizin und verwandter Forschungszweige ist offensichtlich. Die Autoren wollen deshalb diese Monographie einem breiten Forscherkreis widmen. Es wurden in den vergangenen Jahren wohl eine Reihe von ausführlichen Zusammenfassungen und Review-Artikeln verfaßt, nicht zuletzt von den beiden Autoren dieses Buches, doch sind die meisten dieser Veröffentlichungen in strahlungschemischen Publikationsorganen erschienen. – Die vorliegende Monographie gibt eine ausführliche Diskussion der Reaktionen mit den verschiedensten organischen und anorganischen Substanzen, wie auch mit Transienten (Radikale, Ionen). Das Buch enthält sehr viel Einzelinformation und skizziert die physikalisch-chemischen Zusammenhänge. Mit den ausführlichen Tabellen wird es deshalb für den Chemiker auch als nützliches Handbuch dienen können. In einem Kapitel werden die physikalischen Eigenschaften des Teilchens behandelt. Es ist erfreulich, zu sehen, wie das Grundwissen der physikalischen Chemie an einem neuentdeckten Teilchen durchexerziert werden kann. Ein historisches Kapitel über die Entwicklung des  $e_{aq}^-$  bildet die Einleitung. Die hier wiedergegebenen ersten, sehr ungenauen Absorptionsspektren des  $e_{aq}^-$  (Fig. II.6 bis II.9) scheinen hier wenig sinnvoll zu sein; außer ihrer historischen Bedeutung sind sie kaum geeignet, als Einführung zu dienen. Das Kapitel über experimentelle Methoden ist in seinen Details eher für den Spezialisten geschrieben. Schade, daß auch einige Unklarheiten stehen geblieben sind. Beispiel: In den Tabellen III.5 und X.A wird für neutrales Wasser eine Halbwertszeit für den Zerfall des  $e_{aq}^-$  von 0,23 ms angegeben; eine solche Angabe hat nur einen Sinn, wenn die zugehörige Strahlendosis oder Anfangskonzentration des Teilchens bekannt ist, sind doch 2. Ordnungsreaktionen am Zerfall mitbeteiligt. – Die hier angebrachte Kritik kann aber die Nützlichkeit der Monographie in keiner Weise schmälern. Der Text ist klar geschrieben und ist geeignet, sowohl als Einführung wie auch als Nachschlagewerk für den Spezialisten zu dienen. Es ist zu hoffen, daß das Buch weitere Arbeiten stimuliert, um die vielen offenen Fragen, z. B. der Struktur des Teilchens, zu beantworten. Dem Buch ist eine weite Verbreitung gewünscht. R. E. Bühler



*Der Laborant.* Entstehung und Entwicklung eines Berufes in der Basler chemischen Industrie. Von W. MOHLER. Europäische Hochschulschriften, Reihe XXII, Nr. 1. 115 Seiten. Verlag Lang, Bern 1970. Broschiert Fr. 20.-. – Der Verfasser schildert in eindrücklicher Weise die Entstehung und Entwicklung des Laborantenberufes vom ehemaligen Laborgehilfen bis zu seiner heutigen soziologischen Stellung im chemischen Großbetrieb. Infolge langjähriger Tätigkeit in der CIBA Aktiengesellschaft hat er direkten Einblick in die Verhältnisse gewonnen und hat auch aktiv an der Entwicklung des Laborantenberufes mitgewirkt. Das erste Reglement des Laboranten wurde 1942 vom Bundesamt für Industrie, Gewerbe und Arbeit in Kraft gesetzt. Die stetige Wandlung des Berufes erforderte schon 1949 ein neues Reglement. Gegenwärtig ist das dritte Reglement in Arbeit. – Die Schrift gliedert sich in sieben Kapitel samt einem umfangreichen Literaturverzeichnis. In der Einleitung werden Ausgangslage und Ziel der Studie festgehalten, wie die Entwicklung im Laboratorium, im Pilot Plant und im Fabrikationslokal soziologisch zu verfolgen und zu interpretieren sind. Im 2. Kapitel wird ganz allgemein der Berufsbegriff soziologisch erläutert. Das 3. Kapitel schildert die historische Entwicklung des Laborantenberufes, wobei gewisse Aspekte der Entwicklung in anderen europäischen Ländern miteinbezogen werden. Die Charakteristik des Laborantenberufes mit seinen sechs Hauptrichtungen, wie sie im Reglement festgelegt sind, folgt im 4. Kapitel. Das 5. Kapitel befaßt sich mit der Aus- und Weiterbildung des Laboranten, mit den Lehrprogrammen und den Lehrabschlußprüfungen. Die Prüfungsergebnisse in Basel von 1944 bis 1967 sind tabellarisch zusammengestellt und werden diskutiert. Im 6. Kapitel wird die Stellung des Laboranten im heutigen chemischen Großbetrieb aufgezeichnet. Berufsstruktur, hierarchische Gliederung, der Chemiker und sein Arbeitsteam werden analysiert. Schließlich werden auch die Mobilitätschancen für Laboranten untersucht. Das 7. Kapitel befaßt sich mit der Theorie der Entstehung von Berufen in der modernen Industriegesellschaft. – Vor allem werden Laboranten zu dieser wertvollen Schrift greifen. Aber auch Lehrmeister, Lehrer an Laborantenklassen und Berufsberater werden sich in dieser soziologischen Studie besser über den Laborantenberuf orientieren können als in dem Berufsbild.

P. Rindlisbacher

*Membranes and Ion Transport.* Herausgegeben von E. E. BITTAR. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970 und 1971. Vol. 2: XIV + 295 Seiten. Gebunden 110 s. Vol. 3: XII + 382 Seiten. Gebunden £ 6.50. – Diese beiden Bände setzen die Serie mit folgenden Beiträgen fort. Band 2: Ionenbewegungen in symmetrischen Zellen (Muskeln, Herz, Nerven und Gehirn, Erythrozyten, Leber) und in Zellorganellen (Mitochondrien, Kern); Band 3: Ionenbewegungen in asymmetrischen Zellen (Froschhaut und -harnblase, Nieren, Darm, Gallenblase, Magen, Schnecke, Ziliarkörper). Wasserbewegungen in Zellen; Regulation des Ionentransportes; Protein-Biosynthese; die Zellmembran als Transducer. Jedes Kapitel ist von einem anderen Verfasser geschrieben worden, und es ist daher unmöglich, alle Beiträge einzeln zu besprechen. Es sei hier nur erwähnt, daß die Qualität der verschiedenen Beiträge im allgemeinen gut oder sogar sehr gut ist. Diese Serie wird sicherlich für alle diejenigen, die auf dem sehr vielfältigen Gebiet der Membranforschung arbeiten, eine große Hilfe sein.

G. Semenza

*Modern Reactions in Organic Synthesis.* Herausgegeben von C. J. TIMMONS. VI + 311 Seiten. Verlag Van Nostrand Reinhold, London/New York/Toronto 1970. Gebunden £ 5 10 s. – Dieses Buch gibt einen Überblick über die Fortschritte der organischen Chemie in den vergangenen zehn Jahren, wobei vor allem die entwickelten Neuerungen im Bereich der synthetischen Chemie berücksichtigt werden. Die sieben Kapitel sind von verschiedenen, für den Fachbereich kompetenten Autoren zusammengestellt und umschreiben die folgenden Gebiete: Reduktionsmethoden (katalytische Hydrierung, elektrolitische Reduktionen, komplexe Metallhydride u.ä.); präparative Aspekte freier Radikale; elektrochemische Oxydationen und Reduktionen; photochemische Methoden; synthetischer Aufbau von Aromaten. Auf dem beschränkten Raum von etwa 300 Seiten können selbstverständlich die erwähnten Sachgebiete nicht so eingehend behandelt werden, daß das Werk als Handbuch benützt werden könnte. Auch ist schwer zu vermeiden, daß die Festlegung von Präferenzen für einzelne neue Methoden von den persönlichen Erfahrungen der Autoren abhängig ist; z.B. fehlt im Abschnitt über Reduktionen mit komplexen Metallhydriden die Beschreibung von  $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$  (eingeführt von M. ČAPKA und Mitarbeitern), das von anderen Autoren als beachtlicher Fortschritt gewertet wird. Das sorgfältig nachgeführte Literaturverzeichnis erlaubt es, sich in der Originalliteratur die nötigen experimentellen Unterlagen zu verschaffen.

O. Schindler

*Schöpfung und Geheimnis.* Von P. JORDAN. 222 Seiten. Verlag Stalling, Oldenburg 1970. Gebunden Fr. 27.10.-. – Die acht Kapitel dieses äußerst anregenden Buches tragen die Überschriften: Von Morgen bis Übermorgen, Kybernetik und Naturerkenntnis, Die Zahl  $\Omega_0 = 2^{10^{1000}}$ , Die Rolle des organischen Lebens im Kosmos, Glaube und Ideologie, Der Begriff des Wunders und das Naturgesetz, Die Stufen menschlicher Naturerkenntnis, Erkenntnis und Ehrfurcht. Es steht im Verhältnis wechselseitiger Ergänzung zu dem früheren Buche *Der Naturwissenschaftler vor der religiösen Frage* (gleicher Verlag, 5. Auflage 1969). Der Autor entwickelt futurologische Thesen, wie z.B., daß alle durch die technische Entwicklung entstehenden Menschheitsprobleme auch lösbare Probleme seien. Die Frage des Vorhandenseins organischen Lebens auf anderen Himmelskörpern wird naturwissenschaftlich und weltanschaulich-theologisch diskutiert. Sehr wichtig ist die Frage nach den Beziehungen zwischen naturwissenschaftlich und religiöser Erkenntnis. Der Autor zieht den Schluß, daß die Menschheit nicht imstande ist, ohne Religion oder Ideologie zu leben. «Ihre Lebensfähigkeit mit Religion ist geschichtlich erwiesen. Ihre Umstellung auf Ideologie jedoch führt ... zwangsläufig zur Selbstvernichtung des Menschen als apokalyptischem Schluß der Geschichte.»

W. Nowacki

*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.-. – Die Farbstoffchemie hat lange ein konservatives Eigenleben am Rande der modernen integrierten Chemie geführt. Daher ist es besonders begrüßenswert, wenn mit diesem Band in der Reihe der Chemischen Taschenbücher von kompetenter Seite ein Hineintrücken dieses forschungsintensiven Gebietes der chemischen Industrie in den Bereich moderner Wissenschaft erfolgt. – Das Buch gibt einen Abriss der Farbstoffchemie in moderner, klarer Sprache und bemüht sich auch, die recht unübersichtliche Farbstoffsystematik übersichtlicher und allgemeiner zu gestalten. – In elf Kapiteln (Einführung; Die Farbe organischer Verbindungen; Reaktionsmechanistische Grundlagen von Farbstoff-Synthesen; Azofarbstoffe; Nitro- und Nitrosofarbstoffe; Polymethinfarbstoffe; Aza[18]annulen-Farbstoffe; Di- und Triarylcarbonium-Farbstoffe und ihre Aza-Analoga; Schwefelfarbstoffe; Carbonylfarbstoffe und Applikation der Farbstoffe) wird ein Einblick in die gesamte Farbstoffchemie aus präparativer, mechanistischer und applikatorischer Sicht gegeben. – Das Buch scheint weniger als Einführung in die Farbstoffchemie geeignet zu sein; es wendet sich vielmehr an Leser, die die Grundbegriffe der Farbstoffchemie kennen, und bietet so eine vertiefende Ergänzung auf der Basis des gegenwärtigen Standes der allgemeinen Chemie. – Dem Wunsch der Autoren, das Büchlein möge das Interesse an der Farbstoffchemie bei Industriechemikern, Hochschuldoktoranten und Studenten wecken und mehrten, schließt sich auch der Rezensent an.

H. Balli

*Spectroscopies de la Molécule.* Par J. BARRIOL et J. L. RIVAIL. Collection SUP. 223 pages. Editions Presses Universitaires de France, Paris 1970. Broché 18 F. – Nous avons un plaisir de présenter dans le journal *Chimia* un ouvrage dans la section «Le chimiste» dirigée par J. BENARD et édité par les Presses Universitaires de France. – Il est très difficile dans un ouvrage de ce format de donner en détail l'ensemble de nos connaissances actuelles dans la spectroscopie moléculaire. Le mérite essentiel de ce livre est d'exposer tout d'abord, très clairement, les principes généraux de la Spectrographie et de traiter ensuite dans les chapitres séparés des différentes branches de cette science: La résonance magnétique nucléaire, les spectres de vibration et les spectres électroniques. Chaque chapitre est partagé logiquement. En premier lieu sont traitées les généralités (Principe de la méthode, conditions d'observations et réalisations expérimentales). Ensuite, c'est l'étude des spectres mêmes et leur application qui est abordée aussi bien en prenant des exemples en chimie organique, qu'en chimie inorganique. Nous tenons à faire remarquer aux lecteurs que la première qualité de cet ouvrage est son aspect pédagogique, bien que l'auteur ait eu à résoudre un problème majeur, c'est d'en dire autant dans un ouvrage aussi succinct. – Cet ouvrage est particulièrement destiné aux étudiants du 2<sup>e</sup> cycle de Chimie et l'assimilation des connaissances avancées dans ce domaine de chimie physique serait d'un très grand intérêt dans la recherche. – Cet ouvrage a parfaitement atteint son but et nous pouvons le recommander avec un plaisir sans réserve.

D. Janjic

*The Heterocyclic Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth.* Von F. G. MANN. 2nd Edition. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, herausgegeben von A. WEISSBERGER und E. C. TAYLOR. XXIV + 716 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden Fr. 228.-. – Die Chemie der heterozykli-

schen Verbindungen ist einer der komplexesten Zweige der organischen Chemie. Trotzdem wurden die heterozyklischen Verbindungen gleich wichtig für theoretische Folgerungen, für die Ausarbeitung der verschiedenartigsten Synthesen und für die physiologische und industrielle Anwendung. – Es ist deshalb sehr zu begrüßen, daß der Pionier der heterozyklischen Chemie des Phosphors und Arsens F. G. MANN sein zuerst 1950 in der Serie «Chemistry of Heterocyclic Compounds» erschienenes Buch vollständig neu überarbeitet hat. Während die erste Ausgabe auch noch die Ringe des Siliciums enthielt, sind sie im jetzt vorliegenden Werk nicht mehr enthalten. Zu bedauern ist vielleicht, daß auch bei der Besprechung der Heterozyklen der 5. Gruppe eine Begrenzung derart vorgenommen wurde, daß Ringsysteme mit der Gruppierung  $O-X(R)-O$  ( $X = \text{Element der 5. Gruppe}$ ) nur vereinzelt aufgenommen wurden. Berechtigterweise fehlen auch rein anorganische Ringsysteme wie Phosphornitrilchloride. Leider wurden aber auch die sich davon ableitenden Ringsysteme mit einem oder zwei Kohlenstoffatomen anstatt Stickstoff nicht aufgenommen. – Das Buch bespricht auf 357 Seiten P-Systeme, 238 Seiten As-Systeme, 42 Seiten Sb-Systeme und auf 5 Seiten Bi-Ringe. Für die Nomenklatur wurde der *Ring Index* (2nd Edition) konsequent benützt (wobei jedoch zur leichten Auffindung auch noch alt eingeführte Namen aufgeführt sind). Der Stil des Buches ist sehr flüssig, und das Material wird in spannender Form dargeboten. Mehrmals sind Ringsysteme beschrieben, die bisher noch nicht in der Literatur beschrieben sind und auf Privatmitteilungen zurückgehen (z. B. Seite 19, 20, 63, 82, 120). – Es ist zu hoffen, daß diese Systeme auch einmal ausführlich publiziert werden. Durch Aufführung der Autorennamen wird eine persönliche Note erreicht, die das Buch noch lesenswerter macht. Allerdings hätte sich der Rezensent gewünscht, daß alle Verbindungen wenigstens in Tabellenform aufgenommen worden wären. Damit wäre das Buch als Nachschlagewerk sicherlich noch wertvoller geworden. – Wie in der ganzen Serie ist auch hier der Druck vorzüglich, und die Formeln sind sehr übersichtlich gestaltet. Leider wird der hohe Preis des Buches den Erwerb hauptsächlich auf Bibliotheken beschränken. *Ludwig Maier*

*Das HMO-Modell und seine Anwendung.* Tabellen berechneter und experimenteller Größen, Band III. Von E. HEILBRONNER und H. BOCK. 270 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1970. Broschiert DM 32,50. – Die zur Durchführung von HMO-Rechnungen benötigten Daten und Tabellen wurden in diesem letzten Band zusammengefaßt. Den größten Raum nimmt ein Auszug aus den bereits früher von HEILBRONNER und STRAUB publizierten HMO-Tabellen ein, der aber durch eine Anzahl weiterer Systeme, insbesondere von Rest- $\pi$ -Systemen, ergänzt ist. Diese Tabellen enthalten neben den LCAO-Koeffizienten und Orbitalenergien eine Reihe daraus abgeleiteter Größen, wie Bindungsordnungen, freie Valenzen und Polarisierbarkeiten. Wer weitere Systeme berechnen will, findet ein für eine CDC 6400 geschriebenes Fortran-4-Rechenprogramm. Weniger umfangreiche Abschnitte sind mathematischen Hilfsmitteln und Formelzusammenstellungen gewidmet. Besonders willkommen werden vielen Benützern die graphischen Darstellungen der sonst mühsam aus Tabellenwerken zu entnehmenden Überlappungsintegrale zwischen s- und p-Atomorbitalen in Funktion des gegenseitigen Abstandes und für verschiedene Orientierungen sein. – Ein letzter Abschnitt enthält eine knappe, aber repräsentative Auswahl experimenteller Werte von Bindungslängen, Schwingungsfrequenzen, Ionisationsenergien und weiteren charakteristischen physikalischen Moleküldaten. Mit diesem Band ist ein für die moderne Chemie überaus nützliches und vorzügliches Werk zum Abschluß gebracht, dem wir weiteste Verbreitung und baldige Übersetzung in andere Sprachen wünschen.

*H. Labhart*

*An Introduction to Ultracentrifugation.* Von T. J. BOWEN unter Mitarbeit von A. J. ROWE. XVIII + 171 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Broschiert 50 s. – Präparative Ultrazentrifugen gehören heute in jedes biochemische Laboratorium, das Biopolymere und Zellbestandteile untersucht. Sie sind unentbehrlich, um Proteine, Nukleinsäuren u. a. makromolekulare Verbindungen zu isolieren. Analytische Ultrazentrifugen dagegen sind selten. Sie wurden erstmals von SVEDBERG nicht nur zur Trennung von Biopolymeren konstruiert, sondern auch, um Molekulargewichte und Formparameter zu bestimmen. Die wertvollen exakten Messungen, die sie ermöglichen, haben zu ausgedehnten theoretischen Untersuchungen geführt, die ihrerseits den Bau immer raffinierterer Zentrifugen und Methoden angeregt haben. Die Literatur über Anwendungen der analytischen Ultrazentrifugen läßt sich heute kaum mehr überblicken. Sie berührt scheinbar die große Zahl von Biochemikern wenig, denen keine analytische Zentrifuge zur Verfügung steht. Die Erfahrungen bei den analytischen Messungen bilden aber die Grund-

lage für die modernen präparativen Methoden. Die Kenntnis analytischer Methoden erleichtert das Verständnis der vielen Publikationen, in welchen Untersuchungen mit Ultrazentrifugen beschrieben sind. Neuerdings kommen auch einfache analytische Zusätze zu präparativen Zentrifugen in den Handel. Eine kurze Einführung in die Grundlagen und Arbeitsmethoden der Ultrazentrifugen ist daher für viele Biochemiker und Chemiker, die mit synthetischen Polymeren arbeiten, sehr nützlich. T. J. BOWEN hat auf knapp 170 Seiten die Theorie und Methoden in leicht faßlicher Form und übersichtlich dargelegt. 8 Kapitel behandeln Theorie und Methoden der analytischen Ultrazentrifugen. Nach diesen können in einem 9. Kapitel die präparativen Methoden behandelt werden, wo sich viele wertvolle Hinweise für praktische Arbeiten finden. Im 10. Kapitel werden an repräsentativen Beispielen aus biochemischen Untersuchungen die Anwendung und Möglichkeiten der wesentlichsten Methoden gezeigt. In einem 11. Kapitel sind einige Fragen und Antworten zusammengestellt, mit welchen der eifrige Leser sein Verständnis prüfen kann; der bequemere wird in den Antworten weitere wertvolle Ergänzungen finden. In jedem Kapitel ist auf einige wenige sorgfältig ausgewählte fundamentale Arbeiten hingewiesen, mit welchen der Stoff weiter vertieft werden kann. Der Text ist anregend geschrieben und nicht mit viel Mathematik belastet. Das Buch ist allen, die mit ultrazentrifugalen Methoden, analytischen und präparativen, zu tun haben, sehr zu empfehlen. Sie können damit verhindern, sich dem Vorwurf von NOLL auszusetzen, die Ultrazentrifugierung, die eine prominente Stelle in ihrer Forschung einnehme, in primitiver Weise zu betreiben.

*P. v. Tavel*

*Electrochimie.* Par M. QUINTIN. 544 pages. Presses Universitaires de France, Paris 1970. Broché. – Il vient de paraître, dans la collection Euclide des Presses Universitaires de France, un ouvrage de M. QUINTIN intitulé *Electrochimie*. Il s'agit du cours donné par ce Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris. – Vu l'intérêt qu'elle présente dans des domaines de plus en plus nombreux, l'électrochimie est actuellement en plein essor; son développement se fait simultanément dans la voie de la théorie et dans celle des applications et le moins qu'on puisse dire c'est que la coordination entre les deux n'est pas toujours évidente. Et c'est justement le mérite de l'auteur d'avoir su exposer dans une langue claire et simple les bases fondamentales les plus importantes de l'électrochimie pour les applications, tout en gardant un bon niveau scientifique à son ouvrage. – Celui-ci comprend essentiellement les principes de l'électrochimie se rapportant plus particulièrement aux propriétés des solutions ioniques et les principales mesures intéressant cette discipline. Quoique l'auteur s'en explique dans la préface par la limitation prévue pour cette publication, on regrette l'absence des processus aux électrodes qui constituent tout de même un des sujets de première importance de l'électrochimie moderne. – Parmi les 15 chapitres composant cet ouvrage, nous avons retenu plus particulièrement ceux introduisant la thermodynamique utile à l'électrochimie, celui sur les actions interioniques et également celui sur la conductance des électrolytes confrontant, avec la théorie, les mesures expérimentales. A la fin de chaque chapitre, une liste d'ouvrages et de tables permet au lecteur qui le désire d'aller plus loin dans le domaine étudié. Une table des matières, un index des sujets et un index des auteurs complètent heureusement cet ouvrage qui s'adresse plus particulièrement aux étudiants en chimie, aux analystes et aux électrochimistes de recherche, de développement et de fabrication, mais aussi à tous ceux qui ont des problèmes techniques et scientifiques à résoudre dans ce domaine.

*R. Monnier*

*Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie.* Von G. WAGNER, mitbearbeitet von H. KÜHMSTEDT. 2. Auflage. 744 Seiten. VEB Verlag Volk und Gesundheit, Berlin 1970. Gebunden MDN 75,-. – Der Verfasser selbst umschreibt die Chemie der Arzneimittel und der pharmazeutisch verwendeten Hilfsstoffe als die Kenntnis ihrer Definition und Nomenklatur, der Synthese der Arzneistoffe, der analytischen Arzneimittelpfprüfung sowie ihrer Stabilität und Zusammensetzung unter der Berücksichtigung der pharmakologischen und therapeutischen Gesichtspunkte. Diesen Teilgebieten entsprechend wurde das Lehrbuch eingeteilt in die Abschnitte: A. *Allgemeiner Teil*: 1. Methoden zur Identifizierung, Reinheitsprüfung und Gehaltsbestimmung (Physikalische und physikalisch-chemische Verfahren, Chemische Verfahren). 2. Anorganisch-chemischer Teil. 3. Organisch-chemischer Teil. – B. *Spezieller Teil*: Besprechung der wichtigsten therapeutischen Stoffklassen entsprechend dem deutschen Studiengang für Apotheker, welcher die Trennung der Grundlagen ausbildung in den naturwissenschaftlichen und den fachwissenschaftlichen Fächern nicht kennt, sind ein anorganisch- und organisch-chemischer Teil ins Lehrbuch aufgenommen worden. Er beschreibt



die Grundlagen sehr knapp und gibt auf den einzelnen Arzneistoffen wichtige Hinweise auf ihre therapeutische Verwendung. – Von großem Wert erscheint uns das Lehrbuch wegen seiner Einteilung nach therapeutischen Stoffklassen, die gegenüber der 1. Auflage durch einige wichtige neuere Hauptteile ergänzt wurden. Sie enthalten als Einleitung eine Definition und geben eine Übersicht der wichtigsten Vertreter, deren Synthese, physikalischen und chemischen Eigenschaften, analytische Prüfung und therapeutische Anwendung näher beschrieben sind. Berücksichtigung fanden vor allem die im DAB 7 (Ostdeutschland) offiziellen Arzneistoffe; verschiedene der in den letzten Jahren in den Arzneischutz eingeführten Substanzen fehlen leider; das Kapitel Enzyme ist als Anhang entschieden zu kurz gekommen. – Das Lehrbuch von WAGNER ist klar und knapp abgefaßt und kann als gutes Hilfsmittel für die pharmazeutische Ausbildung empfohlen werden.

J. Büchi

**Werkstoffkunde der Kunststoffe.** Von G. MENGES. Sammlung Götschen, Band 3002. 95 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin 1970. Kartiert DM 5,80. – Das vorliegende Bändchen ging offensichtlich aus dem sorgfältig durchredigierten Manuskript einer Werkstoffvorlesung für Ingenieurstudenten einer Technischen Hochschule hervor. Dem entsprechend werden allgemein physikalische und chemische Begriffe als bekannt vorausgesetzt. Dadurch, sowie durch kleinen Druck und eine etwas gedrängte Anordnung der zahlreichen Figuren und Tabellen, findet auf engem Raum ein erstaunlich reichhaltiges und vollständiges Material Platz. – Die 13 Hauptkapitel sind überschrieben mit: Geschichte und wirtschaftliche Bedeutung, die hervorsteckendsten Eigenschaften der Kunststoffe im Vergleich mit anderen Werkstoffen, Makromoleküle, Bindungskräfte zwischen Fadenmolekülen, Verhalten in der Schmelze, Abkühlen aus der Schmelze und fester Zustand, Lösungen von Hochpolymeren, mechanische Eigenschaften, thermische Eigenschaften, elektrische Eigenschaften, optische Eigenschaften, Transportvorgänge, Korrosion und Alterung. – Am Schluß folgt ein ausführliches Literaturverzeichnis. – Das kleine wohlfeile Büchlein kann jedem an der werkstofflichen Verwendung der Kunststoffe Interessierten bestens empfohlen werden.

F. Aebi

**Mathematics for Chemists.** Von C. L. PERRIN. XII + 453 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 115 s. – Das vorliegende Buch bringt eine wertvolle Zusammenfassung mathematischer Resultate und Methoden, die in der physikalischen Chemie und in der Quantenmechanik eine wichtige Rolle spielen. Die ersten fünf Kapitel sind der Analysis gewidmet und stoßen bis zu partiellen Differentialgleichungen vor. Im sechsten Kapitel werden die Grundlagen der Wahrscheinlichkeitsrechnung und der Statistik dargestellt, jedoch mit geringem Aufwand an analytischen Methoden. Die Kapitel 7 bis 9 behandeln lineare Algebra und Vektoranalysis, wobei Kapitel 9 Hinweise auf eine Verallgemeinerung der Resultate in unendlichdimensionalen Funktionenräumen enthält (Beispiele aus der Quantenmechanik). Schließlich führt das letzte Kapitel in die Gruppentheorie hinein. Hier werden wichtige Symmetriegruppen, zusammen mit ihren irreduziblen Darstellungen, besprochen. – Die Fülle des Stoffes zwingt den Autor zu einer sehr knappen Darstellung, welche dem mathematischen Laien einige Schwierigkeiten bereiten dürfte. Ein großer Teil der Resultate und der Beweise ist in den zahlreichen Übungsaufgaben enthalten. Deshalb muß sich der Leser aktiv an der Entwicklung des Stoffes beteiligen. – Das Buch wird vor allem Chemikern und Naturwissenschaftlern dienen, die bereits über gute Kenntnisse in elementarer Analysis und linearer Algebra verfügen und sich höhere mathematische Methoden aneignen möchten.

H. Carnal

**Nitrenes.** Herausgegeben von W. LWOWSKI. A Volume in Reactive Intermediates in Organic Chemistry. XI + 457 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden \$ 23.50. – In der Reihe «Reactive Intermediates in Organic Chemistry» (Herausgeber: G. A. OLAH und L. FRIEDMAN) sind bis heute vier Bände über Carboniumionen, ein Band über Radikationen und schließlich der vorliegende Band über Nitrene erschienen. Wie ihre Vorgänger schließen auch die *Nitrenes* eine Lücke, die von manchen Lehrern und Forschern als hindernd empfunden wurde. Gleiches wird man von den für die nahe Zukunft angesagten Bänden über Carbanionen, Carbene und Carbenoide, Freie Radikale, Aryne nicht behaupten können. – Vierzehn namhafte Autoren haben in zwölf Kapiteln das Wesentliche der Chemie und Physik der Nitrene zusammengetragen und kritisch diskutiert. Da die verschiedenen Beiträge durchwegs von führenden Spezialisten stammen, erreicht der Inhalt dieses Buches ein entsprechend hohes Niveau. Enttäuscht hat eigentlich nur die von LWOWSKI verfaßte Einführung: weder vermittelt sie einen Überblick, noch versteht sie es, den Leser für dieses teilweise doch aufregend interessante Gebiet zu begeistern. Im übrigen wird

auch der trockene technische Stil der andern Autoren (D. M. LEMAL bildet eine löbliche Ausnahme) dem Thema Nitrene nicht gerecht. – Über die Problematik bei der Herausgabe eines Multiautorenwerkes wurde schon sehr viel geschrieben. Hier macht der Herausgeber aus der Not eine Tugend, indem er einfach Negatives mit – 1 multipliziert: "There is some overlap between the various chapters. This is believed to be desirable, because it exposes different interpretations of certain observations. Furthermore, few people will read all chapters at one time; rather, they will read one or two chapters and will expect these to be comprehensive." Eine Redaktionspolitik, die die Äußerung divergierender Meinungen in ein und demselben Band wünscht, ist ganz bestimmt zu unterstützen; sie entbindet aber den Herausgeber nicht von der Pflicht, die verschiedenen Autoren zur Koordination ihrer Beiträge anzuhalten. Im vorliegenden Buch wurde diese Pflicht nicht überall sehr ernst genommen: z. B. schreiben gleich drei Autoren über die Curtius-Umlagerung, und zwar auf den Seiten 152, 217, 227, 238–240; auch Wiederholungen über Carbäthoxy-nitren finden sich an mehreren Stellen. Schließlich wäre noch zu beanstanden, daß das vorgesehene Kapitel 13 («Electron Spin Resonance of Nitrenes») aus unbekannten Gründen nicht mehr in diesen Band aufgenommen werden konnte. Es soll jedoch bald als Übersichtsreferat in einer Zeitschrift erscheinen; ob der Verlag den Besitzern des teuren Nitrenbandes ein Gratisexemplar nachliefert? – Die hier aufgezählten Mängel sind im Grunde genommen lediglich Schönheitsfehler, die den Wert des Buches nur unwesentlich herabmindern. *Nitrenes* sollte in jeder Bibliothek und auf möglichst vielen Labortischen stehen, denn *Nitrenes* steckt voller Anregungen.

E. F. Jenny

**Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth.** Von G. O. DOAK und L. D. FREEDMAN. The Chemistry of Organometallic Compounds, herausgegeben von D. SEYFERTH. XIV + 509 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden sFr. 136.80. – Als viertes Buch in der Serie «The Chemistry of Organometallic Compounds» liegt nun *Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth* vor. Die beiden Autoren, die selbst Wesentliches zur Erforschung dieser Substanzklassen beigetragen haben, bieten das umfangreiche Material in übersichtlicher, gut lesbarer Form dar. Eine häufigere Verwendung von Gleichungen wäre dabei von Vorteil gewesen. Es war wohl richtig, daß die medizinische Anwendung dieser Substanzklasse zwar erwähnt wird (z. B. Salvarsan u. a.), dabei aber nicht ins Detail gegangen wird, da hierüber schon zahlreiche Spezialwerke existieren. – An anderen Stellen dagegen hätte sich der Rezensent eine ausführlichere Behandlung gewünscht. So wurde z. B. die direkte Synthese nicht nur zur Herstellung von trifluormethyl- und vinyl-substituierten Haloarsinen verwendet, sondern auch mit gutem Erfolg zur Synthese der Methylchlorarsine, Methylbromarsine und Phenylbromarsine angewandt. – Nach einem Einführungskapitel, das die Nomenklatur und die allgemeinen physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen von As, Sb und Bi bespricht (17 Seiten), behandelt die Monographie auf 267 Seiten As-Verbindungen, 135 Seiten Sb-Verbindungen und auf 42 Seiten Bi-Verbindungen. – Es werden alle Methoden, die zur Herstellung der verschiedenen Typen von organischen As-, Sb- und Bi-Verbindungen benutzt wurden, angegeben und die Reaktionen und allgemeinen physikalischen Eigenschaften von Substanzklassen besprochen. Dagegen findet sich im Buch keine Liste bekannter Verbindungen. – Es bürgert sich offensichtlich immer mehr ein, daß chemische Formelbilder direkt vom Manuskript reproduziert werden. Dabei muß man vom Autor dann allerdings erwarten, daß er diese mit äußerster Präzision und Sorgfalt zeichnet. – Leider läßt sich das von den Formeln im vorliegenden Werk nicht sagen. Die chemischen Formelbilder sind oft lieblos, ungenau, unschön und unkonsequent gezeichnet (siehe besonders S. 26, 96, 130, 137, 158, 186, 195, 204, 218, 224, 253, 278, 363, 364, 426). Die Monographie wird durch ein gutes Autoren- und Sachregister abgeschlossen.

Ludwig Maier

**Chemical Systems. Energetics, Dynamics, Structure.** Von J. A. CAMPBELL. XVI + 1111 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco 1970. Gebunden 104 s. – Dieses umfassende Textbuch soll als Grundlage zu einer dreisemestrigen Vorlesung in allgemeiner und physikalischer Chemie dienen. In sieben Abschnitten werden folgende zentrale Fragestellungen der Chemie behandelt: 1. Welche Modelle sind nützlich zur Beschreibung des molekularen Verhaltens? 2. Was ist chemische Bindung? 3. In welchem Ausmaß laufen chemische Reaktionen ab? 4. Auf welche Art laufen chemische Reaktionen ab? 5. Warum laufen chemische Reaktionen ab? 6. Welcher Zusammenhang existiert zwischen Struktur und Eigenschaften? 7. Wie lassen sich Reaktionen in Analyse und Synthese anwenden? – Sehr reich illustriert und gut lesbar geschrieben besticht das Buch durch seine

Vielfalt. Das Niveau variiert von trivial bis anspruchsvoll. Der Stoffumfang umschließt physikalische, anorganische, organische Chemie und Biochemie. In 350 gelösten Beispielen und 700 Aufgaben kann der Leser sein erworbenes Verständnis prüfen. Im Grunde genommen stellt dieses Textbuch eine verzahnte Kombination von drei individuellen Büchern dar. Das erste Buch, durch farbige Titel gekennzeichnet, lehrt die Grundlagen der Chemie, wie sie von Ingenieuren und Physikern benötigt wird. Das zweite Buch, durch schwarze Überschriften charakterisiert, vermittelt ein dem angehenden Chemiker angepaßtes Wissen. Das dritte Buch behandelt spezielle Themen, die wesentlich über das übliche Niveau der ersten Semester des Chemiestudiums hinausgehen. Alles zusammen ergibt ein zwar uneinheitliches Werk, das dem interessierten Studenten jedoch viel zu bieten hat.

U. Wild

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

*Surface and Colloid Science*, Vol. 3. Herausgegeben von E. MATJEVIĆ. XII + 296 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 8.00.

*Grenzflächenaktive Substanzen*. Von H. BUEREN und H. GROSSMANN. Chemische Taschenbücher, Band 14. Herausgegeben von W. FOERST und H. GRÜNEWALD. X + 196 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1971. Broschiert DM 24,-.

*Characterization of Organometallic Compounds*, Part II. Herausgegeben von M. TSUTSUI. Chemical Analysis, Vol. 26, herausgegeben von P. J. ELVING und I. M. KOLTHOFF. VII + 373-877 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 9.50.

*Organic Fluorine Chemistry*. Von M. HUDLICKÝ. XIII + 198 Seiten. Plenum Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 16.50.

*Absolute Configuration of Metal Complexes*. Von C. J. HAWKINS. Interscience Monographs on Chemistry, Inorganic Chemistry Section, herausgegeben von F. A. COTTON und G. WILKINSON. X + 349 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 9.25.

*Conformational Analysis*. Scope and Present Limitations. Herausgegeben von G. CHIRDOGLU. Organic Chemistry, A Series of Monographs, Vol. 21. Herausgegeben von A. T. BLOMQUIST. XI + 280 Seiten. Academic Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 15.00.

*Fibre-Reactive Dyes*. Von W. F. BEECH. Logos Press Limited, Scientific Publications. XIX + 400 Seiten. Logos Press, London 1970. Gebunden £ 12.50.

*Molecular Acoustics*. Von A. J. MATHESON. XVII + 290 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 5.50.

*Wanderings of a Biochemist*. Von F. LIPMAN. VIII + 229 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 4.25.

*Chemical and Biological Aspects of Steroid Conjugation*. Herausgegeben von S. BERNSTEIN und S. SOLOMON. XIII + 529 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Gebunden DM 98,-.

*Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*. Von J. R. FERRARO. XIV + 309 Seiten. Plenum Press, New York 1971. Gebunden DM 75,-.

*Physical Methods of Chemistry*. Herausgegeben von A. WEISSBERGER und B. W. ROSSITER. Techniques of Chemistry, Vol. 1, herausgegeben von A. WEISSBERGER. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Part 1A: *Components of Scientific Instruments*. XII + 433 Seiten. Gebunden £ 9.50. Part 1B: *Automatic and Control, Computers in Chemical Research*. XII + 330 Seiten. Gebunden £ 8.00.

*Milk Proteins*. Chemistry and Molecular Biology, Vol. 1. Herausgegeben von H. A. MCKENZIE. XVII + 519 Seiten. Academic Press, New York/London 1970. Gebunden £ 28.50.

*Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Von D. H. WILLIAMS und I. FLEMING. Übersetzt und neu bearbeitet von B. ZEEH. 2., wesentlich erweiterte deutsche Auflage. IX + 346 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1971. Flexibles Taschenbuch DM 12.80.

*The Conservation of Orbital Symmetry*. Von R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN. 177 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1970. Gebunden \$ 5.00.

*Energien chemischer Bindungen, Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten*. Von W. J. WEDENEJEW, L. W. GURWITSCH, W. H. KONDRATJEW, W. A. MEDWEDEW und E. L. FRANKEWITSCH. 199 Seiten. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971. Broschiert MDN 26,-.

LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*. 6. Auflage. Herausgegeben von H. BÖRCHERS, H. HAUSEN, K. H. HELLWEGE, K. L. SCHÄFER und E. SCHMIDT. Band II: *Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen*, 1. Teil: *Mechanisch-thermische Zustandsgrößen*. Bearbeitet von zahlreichen Fachgelehrten. Herausgegeben von K. L. SCHÄFER und G. BEGGEROW. XV + 944 Seiten. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1971. Gebunden DM 560,-.

*L'industrie chimique 1969/1970*. Edité par l'Organisation de Coopération et de Développement Economique (OCDE). 168 pages. Publication de l'O.C.D.E., 2, rue André-Pascal, Paris 16<sup>e</sup>.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Neue Farbstoffe und Musterkarten

#### ®Leukophor PC flüssig

Leukophor PC flüssig, ein anionisches Stilbenderivat, ist ein neuer, brillanter optischer Aufheller der SANDOZ AG, Basel, für Polyamid- und Cellulosefasern sowie Wolle, Naturseide und deren Mischungen.

Aufgrund seiner hohen Substantivität eignet sich Leukophor PC flüssig speziell für Ausziehverfahren.

Auf Polyamidfasern, Wolle und Naturseide werden die höchsten Aufhelleffekte aus dem Reduktivbleichbad erzielt, wobei für die tierischen Fasern vorher eine Peroxidbleiche durchgeführt wird.

Da Leukophor PC flüssig bereits aus schwach sauren ®Arostit-Bädern aufzieht, ist das Produkt universell einsetzbar, besonders auch zum Aufhellen von Fasermischungen aus Polyamidfasern mit Wolle oder Cellulose.

Cellulosefasern können sowohl während als auch nach der Peroxidbleiche mit Leukophor PC flüssig aufgehellt werden. Ferner ist der Einsatz in geeigneten Kunstharzflotten möglich.

Die erzielten Effekte weisen eine leicht rotstichige Nuance auf und sind gut licht- und naecht.

#### ®Sandogen RD flüssig

Sandogen RD flüssig, ein neues kationaktives, stickstoffhaltiges Kondensationsprodukt der SANDOZ AG, wurde speziell für Kurzzeitfärbverfahren mit ®Nylosan-N- und -F-Farbstoffen auf automatischen Anlagen für Polyamidgewirke geschaffen.

Dank seiner Retardierung ermöglicht es egale und echte Färbungen mit Säurefarbstoffen. Damit wird insbesondere in der Strumpf- und Strumpfhosenfärberei eine Lücke geschlossen, da die sonst verwendeten Dispersionsfarbstoffe in mittleren bis dunklen Nuancen die erforderlichen Naß- und Reibechtheiten nicht erreichen.

Sandogen RD zersetzt sich bei Hochtemperatur nicht, ist in wäßrigen Verdünnungen mit anionischen und kationischen Chemikalien kombinierbar, bildet nur wenig Schaum, zeigt keinerlei Ausfällungen und verleiht zudem der Ware einen weichen Griff.

Ein besonderer Vorteil der Sandogen-RD-Methode besteht darin, daß Schnellfärbautomaten bei Verwendung von Säurefarbstoffen viel leichter zu reinigen sind und damit eine Farbumstellung rascher erfolgen kann, als dies bei Dispersionsfarbstoffen der Fall ist.

#### ®Nylosantürkis R

Dieser rotstichige Säurefarbstoff von guter Lichtechtheit ist eine wertvolle Ergänzung des Nylosan-Sortiments der SANDOZ AG. Nylosantürkis R dient als Selbstfarbstoff zum Färben, sowohl bei Hochtemperatur als auch bei Kochtemperatur, von Polyamidfasern in jeglicher Aufmachungsform. Nach dem bewährten ®Sandogen-NH-Färbverfahren, insbesondere bei HT, zeigt dieser neue Farbstoff ein gutes Egalisier- und Deckvermögen auf streifigfärbender Polyamidware. Durch eine alkalische Nachbehandlung erreichen die Färbungen eine hohe Reinheit in der Nuance und optimale Licht- und Naßeigenschaften. Färbungen mit Nylosantürkis R sind leicht reproduzierbar (Musterkartennachträge 4595).

## Photo-Electron Spectrometry of Inorganic Solids\*

By CHRISTIAN KLIxBÜLL JØRGENSEN

Département de Chimie Physique, Université de Genève, 1211 Geneva 4

### Summary

The highly different probability of ionization of each shell of a given element by X-ray photons is discussed. The chemical shift of ionization energies  $I$  indicates differing HARTREE potential. The multiple  $I$  of an inner shell in systems having positive spin quantum number  $S$  are studied in 11 high-spin nickel(II) compounds. The choice of scotch tape as internal standard and the MADEUNG potential in almost ionic compounds are treated, as well as the relation between optical electronegativities and  $I$  of valence electrons.

### Relative Ionization Probabilities of Different Shells of Different Elements

When the kinetic energy of electrons ejected from the sample by high-energy photons is measured, the ionization energies  $I$  of inner shells and penultimate orbitals can be evaluated from the peaks of the probability distribution as a function of kinetic energy. The peak maxima occur at the difference between the photon energy and the  $I$ -value.

In actual practice, photo-electron spectrometry (also called ESCA = electron spectroscopy for chemical analysis, or IEE = induced electron emission) is performed with two rather distinct techniques, either using the helium resonance line at 584 Å corresponding to 21.2 eV (or the  $2p \rightarrow 1s$  transition of  $\text{He}^+$  at 304 Å or 40.8 eV) on gaseous samples (as first done on a large scale by DAVID TURNER<sup>1</sup>) or otherwise using soft X-rays in the 10 Å region, such as the  $2p \rightarrow 1s$  transitions of metallic magnesium (1253.6 eV) or aluminium (1486.6 eV) where the surfaces of solid samples can be studied. The obvious advantage of the former technique is the good resolution, frequently 0.01 eV, allowing vibrational structure to be resolved. The results for diatomic and triatomic molecules have been most interesting and confirm previous M.O. calculations on such systems. Polyatomic molecules frequently show excessive vibrational structure, like ultra-violet absorption spectra, though HEILBRONNER<sup>2</sup> obtains instructive information about organic molecules. It is possible that vapours of inorganic compounds would be investigated in the future, though one may have to combine the apparatus with a mass spectrometer studying the composition of the vapour.

The disadvantages are that only  $I$  values below 21 (or 40) eV can be measured, and that a gaseous sample is needed. On the other hand, the soft X-ray technique only allows a resolution of about 1 eV, but  $I$ -values at least up to 1400 eV can be measured. The reason why intermediate photon energies have not been used is that the  $2p$  shell of the elements lithium to fluorine is involved in chemical bonding and exhibits a broad interval of energy, whereas neon and sodium are too volatile to be used as anti-cathode. On the other hand, elements heavier than aluminium have their life-time of the excited states lacking a  $1s$  electron so short that HEISENBERG's uncertainty principle make them broader than 1 eV. Actually, a radiative half-life of  $10^{-15}$  sec corresponds to an uncertainty of energy 1 eV;  $10^{-16}$  sec to 10 eV and so on. The chemist might wish that monochromatic photon sources somewhere between 100 and 200 eV might be found, not only because of a possible narrower line width but also because of the variation of the ionization probabilities of different shells to be discussed below. However, at present, the output of counted photo-electrons is so low that one cannot accept the low luminosity of a monochromator based on engraved or crystalline gratings, and only an almost monochromatic source obtained by filtering alone is useful.

Both the original instrument in Uppsala<sup>3</sup> and the home-made instrument in Berkeley<sup>4</sup> use magnetic deflection like a  $\beta$ -ray spectrograph. On the other hand, most of the commercial instruments available use electrostatic fields alone, allowing a more compact and robust set-up. Varian delivered a V-IEE-15 instrument to our laboratory in January 1971, and after several starting difficulties mainly originating in the titanium pump and its power supply, we have measured 160 compounds (containing 63 elements) in February, March and April 1971. Typically, two or three inner shells of each element is measured, with exception of elements from lithium to fluorine mainly seen as the  $1s$  signal. In pure compounds, the strongest signals are clearly seen after 100 seconds of measurement, whereas weak signals may demand 2000 seconds or more. Un-

\* Partly based on lecture given at I.SAT, Lausanne, 8 May 1971.

<sup>1</sup> D.W. TURNER, C. BAKER, A.D. BAKER and C.R. BRUNDLE, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London 1970.

<sup>2</sup> E. HEILBRONNER, K.A. MUSZKAT and J. SCHÄUBLIN, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 58.

<sup>3</sup> K. SIEGBAHN, C. NORDLING, G. JOHANSSON, J. HEDMAN, P.F. HEDÉN, K. HAMRIN, U. GELIUS, T. BERGMARK, L.O. WERME, R. MANNE and Y. BAER, *ESCA Applied to Free Molecules*, North-Holland, Amsterdam 1969.

<sup>4</sup> J.M. HOLLANDER and W.L. JOLLY, *Accounts Chem. Res.* 3 (1970) 193.

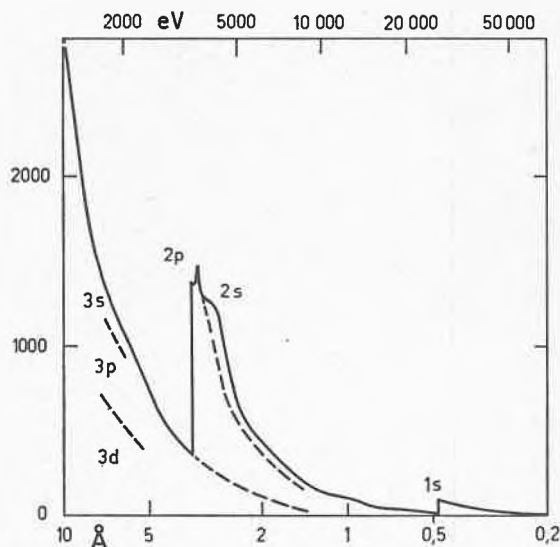


Fig. 1. Absorption spectrum of metallic silver for photons between 1240 and 61 975 eV. The variable  $x$  is defined in the text

fortunately for the chemist, the so-called valence region with  $I$  below 50 eV with peaks corresponding to delocalized M.O. usually is very weak and may take hours in the worst case. Said in other words, the probability of ejecting an electron with almost as high a kinetic energy as the photon energy is very low. This restriction does not apply to post-transition group elements having closed  $d$ -shells with  $I$  below 100 eV, nor to the very strong signal of  $4f$  having  $I$  increasing<sup>5</sup> from 16 eV for  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  ( $Z = 71$ ) to 387 and 398 eV for  $\text{UO}_2$  ( $Z = 92$ ) and well-known from the demonstration of gold surfaces (having the additional advantage of no superficial oxide coverage). We now attempt to explain this pronounced variation of the intensity.

Fig. 1 shows the absorption spectrum of metallic silver in the region from 10 to 0.2 Å based on data in the handbook of HODGMAN. The variable given is  $x$  in the expression  $(I/I^0) = \exp(-xld)$  with the path  $l$  in cm and  $d$  the density (10.5 for silver). Since the molar concentration of silver is 97, the molar extinction coefficient is  $\epsilon = (107.9 \cdot \log_{10} e/1000)x = 0.0466x$ . The penetration of soft X-rays in the region at 10 Å of interest to us is about 3000 Å, about half the wave-length of visible light. Hence, if we want to study X-ray absorption spectra in this region, we need homogeneous films of this thickness<sup>6</sup>. It is remembered that a large part of the oscillator strength 47 per silver atom, about 36 units, is concentrated<sup>7,8</sup> between 1000 Å and 3.67 Å (the edge for  $2p$  absorption) and only about 10 units below 3.67 Å. It should not be argued that the photo-electrons originate uniformly in the outermost 3000 Å of a silver sample bombarded with 10 Å radiation. Actually, experiments

in Uppsala with superposed monomolecular layers of iodostearic acid and with chromium-plated gold show that the photo-electrons originate in a layer with half-width between 20 and 50 Å though this value, of course, depends on the density and the chemical constitution of the sample. The larger number of electrons liberated in the sample in a depth between 100 and 3000 Å are scattered inelastically, many are absorbed by the sample, and the rest form a background of all possible kinetic energies below their original energy. As a matter of fact, the peaks have maxima frequently less than 10 percent higher than the background, even for undiluted compounds, and only in exceptional cases, their intensity is comparable to the background.

Whereas EINSTEIN's principle for photo-emission prevents that electrons are ionized from shells having a higher  $I$  than the photon energy, it is seen from Fig. 1 that for photon energies higher than a given set of  $I$ -values, the shells each contribute a decreasing probability as a function of increasing photon energy. Neglecting the aspect that electrons with high kinetic energy (corresponding to low  $I$ ) arrive from a deeper layer of the samples, the relative intensity of the signals belonging to different inner shells is determined by the ratios between these ionization probabilities for the photon energy utilized. Fig. 2 shows a qualitative representation of the absorption spectrum of metallic gold on a logarithmic energy scale from 50 to 4000 eV indicating the relative ionization probabilities for 1486 eV radiation, which are large for the  $4p$  and  $4d$  shells and even larger for the  $4f$  shell. The lower curve indicates, in a qualitative way, how the yield of  $4f$  ionization varies as a function of the photon energy<sup>9,10</sup>. The large extension toward

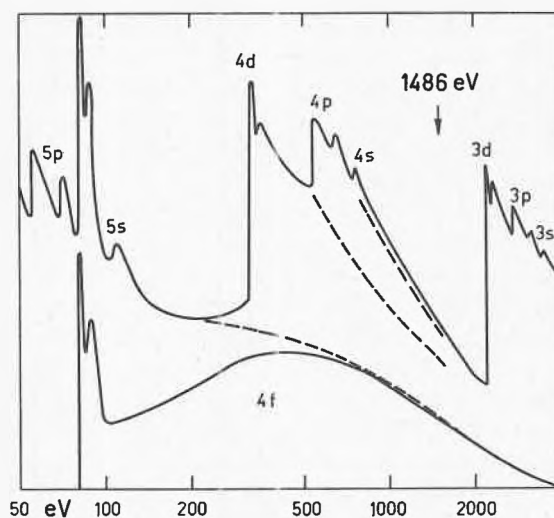


Fig. 2. Qualitative representation of the absorption spectrum of metallic gold for photons between 50 and 4000 eV. The contribution to the ionization probability from each inner shell is indicated by dashed lines, with exception of the unusual  $4f$  shell

<sup>5</sup> C. K. JØRGENSEN, *Theoret. Chim. Acta*, in press.

<sup>6</sup> C. BONNELLE, *Ann. Physique* 1 (1966) 439.

<sup>7</sup> J. J. SALZMANN and C. K. JØRGENSEN, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 1276.

<sup>8</sup> C. K. JØRGENSEN, *Rev. Chim. Minérale (Paris)* 6 (1969) 183.

<sup>9</sup> S. T. MANSON and J. W. COOPER, *Physic. Rev.* 165 (1968) 126.

<sup>10</sup> U. FANO and J. W. COOPER, *Rev. Mod. Physics* 40 (1968) 441.

higher energies is connected with the fact that the angular part  $l(l+1) \langle r^{-2} \rangle / 2$  of the kinetic energy is much larger than  $l$  for  $f$  electrons having  $l = 3$ .

In a compound containing different atoms, or in a mixture of compounds, the yield of ionization from each shell is proportional to the concentration of the atom considered and inversely proportional to the penetration depth in the undiluted element. However, these two statements are restricted by a normalization to what is essentially the reciprocal value of the sum of  $\alpha$  values from Fig. 1. In a sample containing heavy atoms, most of the soft X-ray photons are absorbed by heavy atoms with large  $\alpha$ . It is typical that examples suggested for high sensitivity of photo-electron spectrometric methods involves a single heavier atom, such as cobalt in vitamin B<sub>12</sub> surrounded by about a hundred carbon and nitrogen atoms, or traces of lead or uranium in mixtures. The opposite example of searching Be in the beryllium phthalocyanine would be almost hopeless. Though the lower limit depends on the time of exposure, it is definitely above 1 percent for most elements in typical situations, and the apparatus is not a serious competitor to a X-ray fluorescence instrument for detection of all elements though it can be used that way. On the other hand, high concentrations of elements in tiny samples (say  $10^{-5}$  g) which can be smeared out on 2 cm<sup>2</sup> are good candidates. Thus, the «anomalous water» which attracted so much attention recently, turned out to be an anhydrous mixture<sup>11</sup> of silicates formed from the quartz capillaries, sodium sulphate and lactate (originating in transpiration). Obviously, many uses are conceivable in geology, biology and in the field of heterogeneous catalysts and metallic surfaces.

### The Chemical Shifts and Multiple Ionization Energies

For the academic purpose of obtaining information about chemical bonding, the two main effects observed is the variation  $dI$  of  $I$  for a given inner shell of a given element from one compound to another, and the occurrence of multiple  $I$  values when the groundstate of the compound considered has a partly filled shell and a positive total spin quantum number  $S$ . The simplest such effect is a lower  $I$  for the ionized system ( $S + \frac{1}{2}$ ) than  $I$  going to ( $S - \frac{1}{2}$ ) and was discovered in Uppsala<sup>3</sup> for the gaseous molecules O<sub>2</sub> and NO having  $S = 1$  and  $\frac{1}{2}$  respectively. Similar effects<sup>12</sup> occur for the 3s orbital of manganese (II) and iron (III) ( $S = \frac{5}{2}$ ) and manganese (IV) ( $S = \frac{3}{2}$ ) fluorides and oxides, whereas the behaviour of the 3p orbitals is slightly more complicated because the two partly filled shells  $3p^5 3d^3$  or  $3p^5 3d^5$  have several energy levels as previously discussed<sup>13</sup>

in the case of  $2p^5 3d^9$  studied in X-ray spectra of nickel(II) oxide.

The chemical shift  $dI$  is mainly an expression<sup>14</sup> for the variation of the HARTREE potential  $U(x, y, z)$  in the atomic core considered. This variation is almost the same<sup>15</sup> for all the inner shells of a given atom and is not a direct measure of the oxidation state, as was first thought<sup>4</sup>. Rather,  $dI$  is proportional to the fractional atomic charge  $\delta$  which is known<sup>16, 17</sup> to be between +1 and +2 for most central atoms of  $d$ -group complexes. However,  $dI$  is smaller than it would be for a corresponding gaseous ion carrying an integral charge  $\delta = 2$  because  $dI$  is compensated<sup>14</sup> by the MADEUNG potential produced by the adjacent atoms having opposite charge. Thus,  $dI$  shows a variation with the oxidation state and the ligands rather similar to the nephelauxetic effect<sup>17, 18</sup> which is the variation of parameters of inter-electronic repulsion in compounds containing one partly filled  $d$ - or  $f$ -shell. Fig. 3 shows the shift of three among twenty nickel-containing samples given in Table 1. Whereas the shift from the fluoride to the ethylenediamine complex on Fig. 3 is 4.5 eV, the total variation of paramagnetic ( $S = 1$ ) nickel(II) complexes in Table is 4.8 eV, well above the effect of changing the oxidation number by one unit in many elements. The low-spin ( $S = 0$ ) nickel(II) complexes have, on the whole, lower

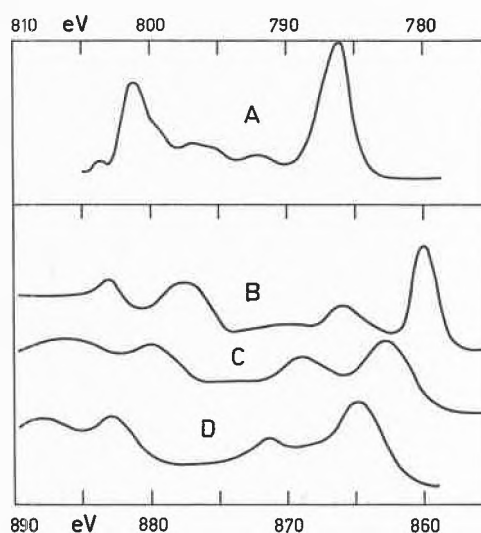


Fig. 3. Photo-electron spectra in the cobalt or nickel 2p region of:

- A: [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>  
 B: [Ni(NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]SO<sub>4</sub>  
 C: NiO  
 D: NiF<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O

<sup>11</sup> R. E. DAVIS, D. L. ROUSSEAU and R. D. BOARD, *Science* 171 (1971) 167.

<sup>12</sup> C. S. FADLEY, D. A. SHIRLEY, A. J. FREEMAN, P. S. BAGUS and J. V. MALLOW, *Physic. Rev. Letters* 23 (1969) 1397.

<sup>13</sup> C. BONNELLE and C. K. JØRGENSEN, *J. Chim. Physique* 61 (1964) 826.

<sup>14</sup> C. K. JØRGENSEN, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*, North-Holland, Amsterdam 1971.

<sup>15</sup> C. K. JØRGENSEN, *Orbitals in Atoms and Molecules*, Academic Press, London 1962.

<sup>16</sup> C. K. JØRGENSEN, *Helv. Chim. Acta* (Fasc. extraord. ALFRED WERNER) 1967, 131.

<sup>17</sup> C. K. JØRGENSEN, *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Verlag Springer, Berlin 1969.

<sup>18</sup> C. K. JØRGENSEN, *Progr. Inorg. Chem.* 4 (1962) 73.

Table 1. Ionization energies  $I$  relative to vacuo of the  $2p$  shell of nickel compounds obtained by correction with  $C_{st}$  using the carbon  $1s$  signal of scotch tape as internal standard, as described in the text. The unit is  $1 \text{ eV} = 8067 \text{ cm}^{-1}$

|                                                                                                   | $C_{st}$ | $I$ -values |        |       |       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|-------------|--------|-------|-------|
| NiF <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O                                                              | 4.7      | 887.8       | 882.5  | 870.5 | 864.4 |
| KNiF <sub>3</sub>                                                                                 | 3.6      | —           | 882.25 | 869.9 | 864.0 |
| NiO                                                                                               | 4.8      | 886.8       | 879.9  | 868.6 | 862.4 |
| NiC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O                                               | 4.3      | 885.7       | 879.9  | 867.9 | 862.1 |
| [Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ]SO <sub>4</sub>                                               | 4.1      | 885.2       | 879.3  | 867   | 861.9 |
| Ni(NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> | 3.8      | 883         | 877.8  | 865.6 | 860.4 |
| Nitren(NCS) <sub>2</sub>                                                                          | 4.6      | 883         | 878.2  | 867   | 860.3 |
| [Ni(tren)phen](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                                    | 4.5      | 882         | 877.8  | 866   | 860.2 |
| [Ni phen <sub>3</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                           | 5.0      | 884         | 877.6  | 867   | 860.0 |
| [Ni en <sub>3</sub> ]SO <sub>4</sub>                                                              | 3.8      | 883.2       | 877.5  | 866.0 | 859.9 |
| Ni dtp <sub>2</sub> phen                                                                          | 5.2      | —           | 877    | 865   | 859.6 |
| [Ni en <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                             | 4.6      | —           | 877.6  | —     | 860.5 |
| [Ni tetrac <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>                                         | 4.7      | —           | 877.5  | —     | 860.1 |
| [Ni aminin <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                          | 4.6      | —           | 877.2  | —     | 860.1 |
| [Ni(aminin) <sub>2</sub> ]Br Br                                                                   | 4.5      | —           | 876.9  | —     | 859.8 |
| Ni dimethylglyoximate                                                                             | 4.9      | —           | 876.6  | —     | 859.6 |
| Ni dtp <sub>2</sub>                                                                               | 5.1      | —           | 876.7  | —     | 859.2 |
| Ni[S <sub>2</sub> CN(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>                  | 4.7      | —           | 875.8  | —     | 858.7 |
| Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                    | 4.5      | 884.8       | 878.0  | 866.3 | 860.3 |
| Ni                                                                                                | 5.3      | 878.2       | 876    | 860.5 | 857.8 |

The ligands are abbreviated:

tren: tris(2-aminoethyl)amine; cf. L. RASMUSSEN and C. K. JØRGENSEN, *Inorg. Chim. Acta* (Padova) 3 (1969) 547.  
 phen: 1,10-phenanthroline.  
 en: ethylenediamine; cf. M. E. FARAGO, J. M. JAMES and V. C. G. TREW, *J. Chem. Soc. A*, 1967, 728.  
 dtp: di(*i*-propyl)dithiophosphate (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>2</sub>PS<sub>2</sub><sup>−</sup>.  
 tetrac: condensation product of ethylenediamine and acetone; cf. N. F. CURTIS, *J. Chem. Soc.* 1960, 4409.  
 aminin: 1-amino-1-aminomethyl-cyclohexane, kindly supplied by Professor F. HEIN; cf. C. K. JØRGENSEN, *Z. anorg. Chem.* 316 (1962) 12.

$I$  values in Table 1, but the major difference is that they have only two peaks corresponding to the ionization of the two relativistic (spin-orbit coupling) components  $2p_{3/2}$  and  $2p_{1/2}$ , the former corresponding to  $I$  17.2 eV higher. On the other hand, the high-spin complexes show four signals, two for each relativistic component. The separation between the first and the third peak is close to 17.7 eV, and the separations 1–2 and 3–4 are about 6 eV. It cannot be simply argued that the peak at higher  $I$  is due to ( $S = 1/2$ ) of the ionized system and the lower  $I$  to ( $S = 3/2$ ). In RUSSELL-SAUNDERS coupling, the energy difference<sup>17</sup> between the two sets of states would be  $3K_{av}(2p, nl)$  like it is  $2K_{av}(2p, ns)$  in a  $2p^5(ns)^1$  system. However, we have the opposite case, where the latter system shows the splitting  $4K_{av}/3$  for  $2p_{3/2}$  ionization and  $2K_{av}/3$ . JOHN GRIFFITH was so kind as to point out that if only the groundstate  $^3A_{2g}$  of the  $3d^8$  shell is considered, the  $2p_{3/2}$  region should show three signals separated, to the first approximation, by  $(5K_{av}/18)$  and by  $(K_{av}/6)$  whereas the two signals in the  $2p_{1/2}$  region would be separated also by  $(K_{av}/6)$ . This description does not apply to our case, because it is known<sup>13</sup> from WATSON's calculations that  $K_{av}(2p, 3d) = 2G_1 + 21G_3$  would be about 1.7 eV, somewhat larger<sup>17</sup> than  $K_{av}(3d, 3d) = 0.65 \text{ eV}$  in NiO. On the other hand, the effects of inter-

electronic repulsion separating the 60 states of  $2p^5 3d^9$  or the 270 states of  $2p^5 3d^8$  away from the average energy for a given  $S$  have the order of magnitude<sup>13</sup> 5.0 and 2.1 eV in the excited levels of the X-ray absorption spectrum of NiO. As a matter of fact, the  $3d^9$  system CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O has shoulders at 961.7 and 941.4 eV on the major peaks of the photo-electron spectrum at 958.6 and 938.7 eV. The conclusion is that whereas the distribution of ionization probability is a matter of  $^3A_{2g}$  fractional parentage, they are distributed energy-wise in two regions each about 6 eV wide in the nickel(II) compounds. It is also important to note that whereas the (double-sided) half-width of narrow signals under our standard conditions (100 eV analyzer energy) invariably is 1.9 to 2.0 eV, the half-widths around 2.3 eV in high-spin Ni(II) indicate a superposition of adjacent signals. The «ligand field» effects are rather negligible energy-wise; the sub-shell energy difference  $\Delta$  varies between 0.9 and 1.5 eV in our compounds.

On Fig. 3, we have also included the  $2p$  ionization of the diamagnetic ( $S = 0$ ) cobalt(III) complex [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> producing  $I = 785.2 \text{ eV}$  for  $2p_{3/2}$  and 800.3 eV for  $2p_{1/2}$ . This system, like the closed-shell ZnO having  $I = 1026.7$  and 1049.8 eV, does not show structure due to effects of interelectronic repulsion. However, weak additional signals are seen in the luteo salt at 10 eV higher energy. Since the lower  $3d$  sub-shell has this order of magnitude of  $I$ , it is probable that the higher-energy satellites are due to primary ionization of both the  $2p$  and the  $3d$  shell by the same photon. However, an alternative phenomenon is the AUGER effect, that the ionized systems eject loosely bound electrons as a secondary process. If such electrons do not undergo inelastic scattering with the sample, they have characteristic kinetic energies and might show up as sharp peaks in the photo-electron spectrum. However, we have not seen much evidence for such "superfluous" signals.

It is not easy to know why Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> also shows four peaks at lower  $I$ -values than NiO itself. It is not contrary to the analogy with the nephelauxetic effect<sup>16, 17</sup> to assume slightly lower  $I$  of Ni(III) than of Ni(II), and as a matter of fact, the  $4f_{7/2}$  and  $4f_{5/2}$  ionization energies occur at lower values for Tl(III) than for Tl(I) and lower for Pb(IV) than for Pb(II):

|                                   |         |        |
|-----------------------------------|---------|--------|
| Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 129.3,  | 124.85 |
| Tl <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | 129.1,  | 124.65 |
| TlBr                              | 128.75, | 124.3  |
| Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 127.35, | 123.0  |
| PbF <sub>2</sub>                  | 150.75, | 145.9  |
| Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 150.2,  | 145.35 |
| PbS                               | 149.9,  | 145.05 |
| PbI <sub>2</sub>                  | 149.6,  | 144.7  |
| PbO                               | 149.0,  | 144.15 |
| PbCO <sub>3</sub>                 | 148.8,  | 144.0  |
| PbCrO <sub>4</sub>                | 148.6,  | 143.75 |
| PbO <sub>2</sub>                  | 147.2,  | 142.4  |

Correspondingly, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> known to contain two Pb(II) and one Pb(IV) only showed one set (of slightly broaden-



ed) peaks at 148.8 and 143.9 eV. However, this sample might conceivably be covered with  $\text{PbCO}_3$ .

In Table 1 are also included our measurements on metallic nickel. It is, of course, quite conceivable that our sample is partly oxidized. However, the spectrum produced does not look like that of NiO. The two strongest peaks occur at 857.8 and 876 eV, about 4 eV below those of NiO. If the four peaks originate in the same species, the effects of interelectronic repulsion are only about half of the 6 eV found for paramagnetic nickel(II) compounds. This may be a genuine effect of expanded 3d orbitals in the metal, whereas we do not believe in the suggestion<sup>19</sup> that the 6 eV separation is due to simultaneous presence of NiO and the metal. This would not be conceivable in several of the complexes included in Table 1.

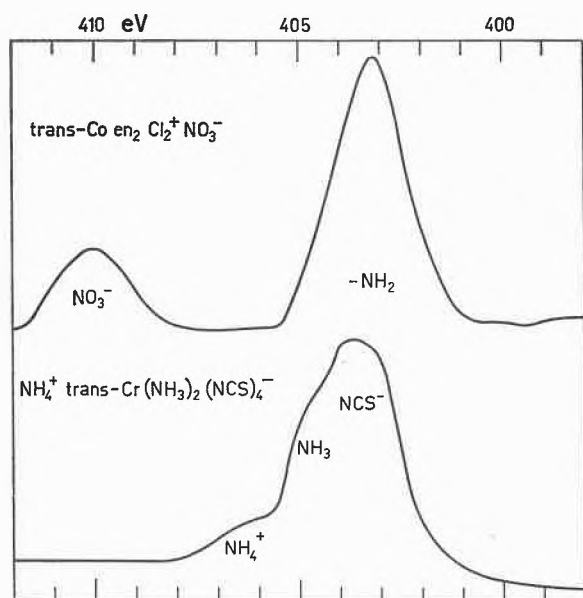


Fig. 4. Photo-electron spectra in the nitrogen 1s region of two complexes containing highly non-equivalent nitrogen atoms

As an example of non-equivalent atoms of the same element, Fig. 4 shows the nitrogen 1s signals from the cobalt(III)ethylenediamine complex  $\text{trans-Co(en)}_2\text{Cl}_2^+\text{NO}_3^-$  having the nitrate signal at 409.7 and the four times stronger signal of the amine at 403.2 eV. Such effects were well established by HENDRICKSON, HOLLANDER and JOLLY<sup>20</sup> and Fig. 4 also illustrates REINECKE's salt having one  $\text{NH}_4^+$ , two  $\text{NH}_3$  bound to Cr(III) and four  $\text{NCS}^-$  bound by the nitrogen end to the central atom. Technically, these complexes contain mixed oxidation states of nitrogen, but we have not been particularly fortunate, until now, with cases of two oxidation states of a given metallic element, such as<sup>21</sup> Sb(III, V) or

Pb(II, IV) though the MÖSSBAUER effect is excellent<sup>22, 23</sup> for detecting non-equivalent antimony atoms. However, a sample of the dark blue  $\text{Cs}_2\text{SbCl}_6$  kindly supplied by PETER DAY<sup>21</sup> shows Sb 3d<sub>5/2</sub> ionization at 548.9 and 547.1 eV, whereas the stronger signal of 3d<sub>3/2</sub> at 537.9 eV is partly obscured by the rather ubiquitous oxygen 1s peak due to adsorbed water and hydroxo groups.  $\text{CsSbCl}_6$  shows peaks at 548.7 and 539.1 eV, whereas  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SbCl}_6$  has  $I = 545.4$  and 536.1 eV, suggesting  $I$  for  $\text{SbCl}_6^-$  higher than for  $\text{SbCl}_5$ . However, for comparison, it may be mentioned that  $\text{KSb}(\text{OH})_6$  has the 3d<sub>5/2</sub> signal at 545.4 eV too.

#### Scotch Tape as Internal Standard and the Madelung Potential of Ionic Salts

Metallic conducting samples brought in contact with the spectrometer obtain the same potential as the copper metal utilized. Assuming the work function to be 4.6 volt, the kinetic energy of the electrons ejected by 1486.6 eV photons is  $(1486.6 - I) = (1482.0 - I^*)$  where the recorded result  $I^*$  is the ionization energy relative to the FERMÍ level. When non-conducting samples are measured a quasi-stationary equilibrium is established, where the positive charge left behind due to the removal of photo-electrons is slowly neutralized by electrons diffusing in from the surroundings. Correspondingly,  $I^*$  recorded by the apparatus is between 3 and 5.5 eV lower than  $I$  relative to vacuo. Fortunately enough,  $I^*$  does not vary perceptibly during a measurement taking an hour or two, so the signals are not broadened for this reason. However, the variation between two different samples has the same order of magnitude as typical chemical shifts  $dI$  and has to be evaluated if significant  $dI$  values are desired. One might imagine various devices, such as spraying a thin layer of graphite with the help of an aerosol, but it seems difficult to obtain a sufficiently intimate electric contact to avoid the very small charges producing a potential difference of a volt or two. Until now, the main solution to this problem has been an internal standard of  $I$ . It is also advantageous that the unknown correction is the same for different atoms in the same compound, and as seen below, there is some reason to believe in regularities in the small  $dI$  values for alkali-metal ions in salts which can serve as internal standards. A more general technique is to distribute the powdered sample on scotch tape and use the carbon 1s signal from the tape. We cover the aluminium cylinder with 15 mm broad scotch tape (no. 600 P from the company 3M) and roll it about 300° in the powder on a hard Bristol paper, like Babylonians signing a contract with a sigillum, leaving 60° as a pure tape surface. We have to use uni-

<sup>19</sup> W.N. DALGASS, T.R. HUGHES and C.S. FADLEY, *Catalysis Rev.* 4 (1970) 179.

<sup>20</sup> D.N. HENDRICKSON, J.M. HOLLANDER and W.L. JOLLY, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 2642.

<sup>21</sup> L. ATKINSON and P. DAY, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2423.

<sup>22</sup> T. BIRCHALL and B. DELLA VALLE, *Chem. Comm.* (London) 1970, 675.

<sup>23</sup> L.H. BOWEN, P.E. GARROU and G.G. LONG, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33 (1971) 953.

Table 2. Observed ionization energies of the loosest bound shell of cations and anions in fairly ionic compounds, and  $I$  calculated from the MADELUNG potential for full ionicity.  $C_{st}$  is given as in Table 1

|                  | $C_{st}$ |       | $I_{obs}$ | $I_{calc}$             |       | $I_{obs}$ | $I_{calc}$          |
|------------------|----------|-------|-----------|------------------------|-------|-----------|---------------------|
| LiF              | 4.2      | Li 1s | 63.5      | 75.62 — 12.5 = 63.1    | F 2p  | 15.6      | 3.45 + 12.5 = 15.95 |
| KF               | 4.15     | K 3p  | 24.15     | 31.81 — 9.42 = 22.4    |       | 13.6      | 3.45 + 9.42 = 12.9  |
| KCl              | 4.8      |       | 23.9      | 31.81 — 8.0 = 23.8     | Cl 3p | 11.9      | 3.61 + 8.0 = 11.6   |
| KBr              | 4.6      |       | 23.3      | 31.81 — 7.64 = 24.2    | Br 4p | 10.7      | 3.36 + 7.64 = 11.0  |
| KI               | 4.7      |       | 24.8      | 31.81 — 7.11 = 24.7    | I 5p  | 11.0      | 3.06 + 7.11 = 10.2  |
| CsF              | 4.1      | Cs 5p | 16.3      | 25.1 — 8.35 = 16.75    | F 2p  | 14        | 3.45 + 8.35 = 11.8  |
| CsCl             | 5.2      |       | 19.6      | 25.1 — 7.1 = 18.0      | Cl 3p | 13.4      | 3.61 + 7.1 = 10.7   |
| CsBr             | 4.9      |       | 18.3      | 25.1 — 6.83 = 18.3     | Br 4p | 12.0      | 3.36 + 6.83 = 10.2  |
| CsI              | 5.15     |       | 18.75     | 25.1 — 6.41 = 18.7     | I 5p  | 11.85     | 3.06 + 6.41 = 9.5   |
| CaF <sub>2</sub> | 4.55     | Ca 3p | 33.4      | 51.21 — 15.35 = 35.85  | F 2p  | 16.15     | 3.45 + 15.35 = 18.8 |
| SrF <sub>2</sub> | 5.5      | Sr 4p | 28.6      | (43.5) — 14.3 = (29.2) |       | 17.0      | 3.45 + 14.3 = 17.75 |
| BaF <sub>2</sub> | 4.7      | Ba 5p | 23.6      | (41.5) — 13.5 = (28)   |       | 16.3      | 3.45 + 13.53 = 17.0 |
| CdF <sub>2</sub> | 4.75     | Cd 4d | 19.15     | 37.47 — 15.5 = 22.0    |       | 13.65     | 3.45 + 15.5 = 18.95 |
| MgO              | 4.4      | Mg 2p | 56.4      | 80.12 — 23.9 = 56.2    |       |           |                     |
| ZnO              | 4.9      | Zn 3d | 15.65     | 39.7 — (23) = (16.7)   |       |           |                     |
| ZnS              | 2.7      |       | 15.7      | 39.7 — 20.0 = 19.7     |       |           |                     |
| CdO              | 4.9      | Cd 4d | 19.4      | 37.47 — 21.44 = 16.0   |       |           |                     |
| CdS              | 4.7      |       | 18.3      | 37.47 — 18.7 = 16.8    |       |           |                     |

lateral tape for this purpose, though it needs to be glued 120° at first and then turned in counter-clockwise direction some 500° in order to expose the adhesive surface to the powder. When we try double-sided scotch tape (which would be more convenient) it shows a second carbon signal at higher  $I$  due to C—O—C bridges in a poly-ether (like cellosolve) or carbonyl groups, and what is more serious, an oxygen signal even stronger than the carbon signal.

We recommend to assume  $I = 290.0$  eV for carbon 1s in one-sided scotch tape (which must be essentially a hydrocarbon  $\sim \text{CH}_2$ ). Among the arguments for this choice is the well-known fact<sup>24</sup> that the carbon  $I$  varies as a linear function of  $x$  in gaseous  $\text{CH}_x\text{F}_{4-x}$  between 290.8 eV for  $\text{CH}_4$  and 301.8 eV for  $\text{CF}_4$ . By the way, the fluorine 1s also varies linearly from 692.4 eV in  $\text{CH}_3\text{F}$  to 695.0 eV in  $\text{CF}_4$ . We are writing a paper<sup>25</sup> on fluorides. When teflon (PTFE) tape (consisting of polymerized  $\text{CF}_2$ ) is measured, the two carbon signals are separated by 10.2 eV. This supports the general opinion that the bonding of a carbon atom to hydrogen atoms have the same effect as bonding to other carbon atoms, and that catenated hydrocarbons such as scotch tape should not be very different from  $\text{CH}_4$ . If 290.0 eV is accepted for scotch tape, the  $\text{CF}_2$  polymer has  $I = 300.2$  eV for C 1s and 696.7 eV for F 1s. In this connection, it is worth noting<sup>3, 26</sup> that  $I$  for N 1s in gaseous  $\text{ONF}_3$  is 417.0 eV,  $\text{N}_2$  409.9,  $\text{NH}_3$  405.6 and the central atom in  $\text{NNO}$  412.5 whereas the terminal nitrogen atom has 408.6 eV. These values may be compared with 409.7 for  $\text{NO}_3^-$ , 403.2 coordinated ethylenediamine, 406.3 for  $\text{NH}_4^+$  and 404.9 eV for coordinated ammonia on Fig. 4. It must be

realized that almost all  $I$ -values in the literature are relative to the supposed work function, and hence some 4 eV lower than our values. The scotch tape correction  $C_{st}$  in Tables 1 and 2 is the difference between 290 eV and the read-out of the instrument for the lowest  $I$  carbon signal observed. In literature, it is frequently suggested to use pump oil (which is also essentially  $\text{CH}_2$ ) as internal standard. We believe that it is more convenient (for comparison with M.O. calculations, with atomic spectroscopy and with photo-electron spectra of gaseous samples<sup>1</sup>) to estimate  $I$  relative to the empty space rather than relative to the work-function, at least in the case of non-metallic solids.

Perhaps the best argument available for  $I$  being  $290 \pm 1$  eV for carbon 1s in scotch tape is the agreement with the theory of MADELUNG potentials<sup>14, 17</sup> for typically ionic salts if this value is accepted. Table 2 shows the observed ionization energy of the outermost orbitals of the cation and the anion, and the theoretical value obtained by adding  $V$  to the ionization energy of the halide anion known from spectroscopic studies of BERRY and REIMANN<sup>27</sup> and subtracting  $V$  from the ionization energy of the cation known from CHARLOTTE MOORE's tables<sup>28</sup>. It is seen in Table 2 that the agreement is good for the alkali-metal halides and slightly worse for the compounds of the divalent metals. With exception of the wurtzite  $\text{ZnO}$ , all the crystals in Table 2 are cubic, and  $V$  can be found explicitly from the expression  $(\alpha^*/a)$  where  $a$  is the unit cell parameter in Å and the reduced MADELUNG constant  $\alpha^*$

50.2 eV for NaCl type  
29.3 eV for CsCl type  
83.6 eV for  $\text{CaF}_2$  type  
54.4 eV for CuCl type

<sup>24</sup> C. R. BRUNDLE, M. B. ROBIN and H. BASCH, *J. Chem. Physics* 53 (1970) 2196.

<sup>25</sup> C. K. JØRGENSEN, H. BERTHOUS and L. BALSENC, *J. Fluorine Chem.*, under preparation.

<sup>26</sup> P. FINN, R. K. PEARSON, J. M. HOLLANDER and W. L. JOLLY, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 378.

<sup>27</sup> R. S. BERRY and C. W. REIMANN, *J. Chem. Physics* 38 (1963) 1540.

<sup>28</sup> C. E. MOORE, *Atomic Energy Levels*, Nat. Bur. Stand. Circular No. 467, Vol. I, II and III, Washington (D. C.) 1949, 1952 and 1958.



When the oxidation numbers are twice as large as in the typical compound (MgO rather than NaCl; ThO<sub>2</sub> rather than CaF<sub>2</sub>; CdS rather than CuCl) these figures have to be multiplied by two. In cubic crystals, the three *p*-like orbitals remain degenerate, and the valence regions consist of atomic orbitals with well-defined *l* to a larger extent<sup>14</sup> than in crystals of lower symmetry.

It is seen from Table 2 that if  $I = 288$  eV was accepted for scotch tape C 1s, all *I*-values would be 2 eV lower, and the agreement with the MADELUNG potential would not be as good. In the first ESCA book from Uppsala (this bibliophilic rarity will soon be re-edited by North-Holland, Amsterdam) it was suggested that the outermost halogen *p* orbitals have  $I = 8.4$  eV in KCl, 7.7 eV in KBr and 6.3 eV in KI, whereas the potassium 2*p* orbitals have = 20.5, 20.6 and 20.1 eV in the three compounds. These values, about 3 eV below ours, are based on the position of the conduction band deduced from absorption spectra in the ultra-violet<sup>29</sup> and the assumption that the lower limit for EINSTEIN photo-emission has almost the same energy. However, the maximum of ionization probability may very well occur 2 eV above this limit, and there may be other minor uncertainties neglected in this hypothesis.

It is by no means evident whether weak covalent bonding produces positive or negative deviations from the simple MADELUNG theory<sup>17</sup> and the success of the latter description does not, by itself, prove exclusive electrostatic bonding in a given crystal. In Table 2, the *I*-values of highly polarizable crystals (such as the caesium salts) are unexpectedly high, and it is possible that such a correction occurs to the MADELUNG approximation. This might perhaps also explain the unexpected high *I* of Pb 4*f* in the iodide and the sulphide. On the other hand, there is no doubt that compounds occur for which the MADELUNG potential for full ionicity is not appropriate. Thus, BeO (with  $C_{st} = 4.7$  eV) has  $I = 121.6$  eV for Be 1s though gaseous Be<sup>+2</sup> has  $I = 153.85$  eV. It is interesting to compare with K<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> having<sup>25</sup>  $I = 122.4$  eV. The theory seems to work for MgO. In Table 2, the *I*-values 43.5 eV for Sr<sup>+2</sup> and 41.5 eV for Ba<sup>+2</sup> have been obtained by parabolic extrapolation in the iso-electronic series; the value observed for BaF<sub>2</sub> might suggest about 38 eV for Ba<sup>+2</sup>, and it would not be inconsistent with the trends in Table 2 if *I* for Cs<sup>+</sup> were 24 eV only.

#### Optical Electronegativities and Penultimate Molecular Orbitals

Rather than the opinion prevailing around 1925, considering the bonding in most inorganic compounds as almost electrostatic, it is also possible to argue that closed-shell constituents have characteristic *I* values. When considering gaseous molecules<sup>1</sup> it is striking that

most fluorides have their lowest *I* values around 16 eV, chlorides 12, bromides 11 and iodides 10 eV. Actually, the neutral halogen atoms have  $I = 17.42, 13.01, 11.84$  and 10.45 eV, respectively. It might be argued that the values in Table 2 are slightly below *I* for neutral atoms, and when a sufficiently strong MADELUNG potential *V* is superposed, making *I* predicted above the values for neutral atoms, the development branches off and leave an almost constant *I* for a given halogen. This is the other aspect of the obvious fact that even fluorides of high oxidation states cannot be described by *V*. Thus, C 1s has  $I = 301.8$  eV in CF<sub>4</sub> but 391.9 eV in gaseous C<sup>+4</sup> and the calculated *V* for full ionicity is 43 eV on the carbon atom.

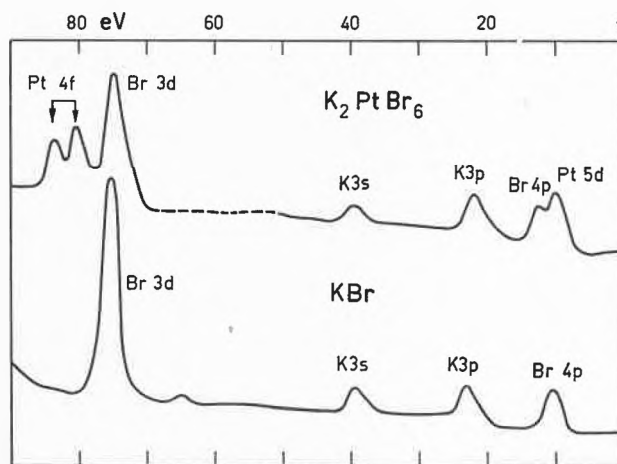


Fig. 5. Photo-electron spectra of KBr and K<sub>2</sub>PtBr<sub>6</sub> showing the signals corresponding to ionization of the loosest bound shells. The zero-point of ionization energy has been fixed using the scotch tape internal standard described in the text

It has previously been pointed out<sup>17</sup> that *I* for gaseous HX is close to  $(1 + 3.7x_{opt})$  eV where  $x_{opt}$  is the optical electronegativity introduced with the purpose of classifying the electron transfer spectra<sup>15, 30</sup>. The constant 3.7 eV is simply the 30000 cm<sup>-1</sup> used in the description of visible and ultra-violet spectra. It is by no means evident that a general connection of this kind exists with  $x_{opt}$  of central atoms. Unfortunately, the signals in the valence region are very weak (with exception of 4*f*) and it is not completely easy to be certain that the *d*-electrons of transition group compounds have not been skipped in the broad background and noise close to  $I = 0$ . Fig. 5 shows the photo-electron spectra of KBr and K<sub>2</sub>PtBr<sub>6</sub>. The platinum (IV) complex has undoubted maxima at  $I = 12.4$  and 9.8 eV, the latter rather sharp. In octahedral PtBr<sub>6</sub><sup>2-</sup>, the eighteen Br 4*p* orbitals separate, to the first approximation, in six  $\sigma$  and twelve  $\pi$  orbitals (quantized with respect to the Pt-Br axis<sup>14</sup>) and then in seven sets of degenerate M. O. adapted to octahedral symmetry (taking Pt-Br and

<sup>29</sup> C. K. JØRGENSEN, *Halogen Chemistry 1* (1967) 265, Academic Press, London.

<sup>30</sup> C. K. JØRGENSEN, *Progr. Inorg. Chem.* 12 (1970) 101.

Br—Br chemical interactions into account) and finally into twelve distinct  $I$ -values for relativistic reasons<sup>29,30</sup>. It would be conceivable that the two maxima correspond to  $\sigma$  and  $\pi$  orbitals, but the indisputable observation of  $d$  ionization in post-transition group compounds [such as zinc(II) and cadmium(II)] makes it far more probable that the narrow peak at 9.8 eV is due to ionization from the lower sub-shell of Pt 5d containing six electrons. This opinion is supported by  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  having a broad peak at 13.1 and a sharp peak at 9.6 eV. Comparable structures have been observed (shoulders in parenthesis):

|                                                        |                       |
|--------------------------------------------------------|-----------------------|
| $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$                | 9                     |
| $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$                | 8.9                   |
| $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{ClO}_4)_2$ | 8.8                   |
| $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_3[\text{Ru}(\text{NCS})_6]$ | 8.9                   |
| $\text{K}_2\text{ReCl}_6$                              | 12.1, 9.7, $\sim 7.7$ |
| $\text{K}_2\text{OsCl}_6$                              | 12.1, 10.6, (8.6)     |
| $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$       | 9.2                   |
| $\text{K}_2\text{IrBr}_6$                              | 11.9, (10.5), 8.7     |

Surprisingly enough, the lowest  $I$  value is rather on the low side of the formula applied to halides, since

|         | $x_{\text{opt}}$ | $I_{\text{calc}}$ |
|---------|------------------|-------------------|
| Co(III) | 2.4              | 10.0              |
| Ru(III) | 2.1              | 8.9               |
| Re(IV)  | 2.1              | 8.9               |
| Os(IV)  | 2.2              | 9.2               |
| Ir(III) | 2.25             | 9.4               |
| Ir(IV)  | 2.4              | 10.0              |
| Pt(IV)  | 2.6              | 10.6              |

though considerations of charge separation effects<sup>15,30</sup> rather suggest that the difference between  $I$  of the ligand and of the central atom should be *smaller* than 3.7 eV times the difference of their optical electronegativities. The latter argument is clearly backed up by 4f group compounds (cf. also treatment by far-ultra-violet induced photo-electron spectra<sup>31</sup> and X-ray emission and absorption spectra<sup>32</sup> both of oxides and of metallic elements) where we find strong peaks close to 15 eV in  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  and  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . It is clear from the electron transfer spectra<sup>33</sup> that the difference in  $x_{\text{opt}}$  is some 1.3 unit (5 eV) in  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  and larger in the earlier oxides whereas we rather find a negative difference of  $I$  values between O 2p and M 4f. Said in other words, the ionized states M(IV) produced in  $\text{M}_2\text{O}_3$  by removing a 4f electron are almost degenerate with the ionized states produced by removing an electron from oxide. It is not recommended to say that the excited state has strong covalent bonding because of this degeneracy, but it is still fascinating. On the other hand, the states of  $\text{M}_2\text{O}_3$  studied by visible spectra show a very moderate nephelauxetic effect<sup>17,33</sup> indicating that the partly filled 4f shell

is only very slightly expanded and delocalized by covalent bonding.

The most favourable case for study of 3d ionization in iron group compounds would be a fluoride.  $\text{KNiF}_3$  has a broad signal at 15.6 eV undoubtedly connected with F 2p and an asymmetric peak at 12.6 eV slowly fading away toward lower  $I$  and still perceptible at 10.6 eV. This is a somewhat awkward position for Ni 3d which should be easier to ionize (it may be noted that K 3p has the unusually high  $I = 24.8$  eV which may be compared with 24.1 in  $\text{KClO}_4$  and 22.4 in  $\text{K}_2\text{ReCl}_6$ ) but the two sub-shells in the octahedral chromophore  $\text{Ni(II)F}_6$  containing six and two electrons may be responsible for the asymmetric signal. This kind of problem of utmost importance to the understanding of chemical bonding merits much further study. The best analogy in gaseous compounds<sup>1</sup> is the sharp V 3d peak of  $\text{VCl}_4$  at 9.41 eV having additional (mainly Cl 3p) delocalized M.O. between 11.75 and 14 eV exactly like  $\text{TiCl}_4$  without a 3d-like electron<sup>34</sup>. The first electron transfer band<sup>29</sup> of  $\text{VCl}_4$  at  $24800\text{ cm}^{-1}$  indicates  $x_{\text{opt}} = 2.1$  for vanadium(IV) after correction for spin-pairing energy, in reasonable agreement with  $I = 8.9$  eV calculated above. It may be that charge separation effects are more important in  $\text{KNiF}_3$  than in the chlorides discussed here. Other gaseous 3d group compounds such as tetrahedral  $\text{Ni(CO)}_4$  having  $I = 8.8$  and 9.7 eV for the two sub-shells or  $\text{Ni(PF}_3)_4$  having  $I = 9.55$  and 10.58 eV<sup>35</sup> cannot so readily be brought in relation to electron transfer spectra<sup>30</sup> neither  $\text{M(CO)}_6$  ( $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ) having  $I = 8.5$  eV for their six d-electrons<sup>1</sup>. The lowest  $I$  known for a gaseous molecule<sup>1</sup> is 5.75 eV for  $\text{Co(C}_5\text{H}_5)_2$  having the two sets of bonding d-like orbitals at 7.3 (and 9?) eV. The latter occur at 6.9 and 7.2 eV in  $\text{Fe(C}_5\text{H}_5)_2$ .

The potassium and bromine signals on Fig. 5, as well as signals at higher  $I$ , are almost the same in the two compounds

|                      | KBr   | $\text{K}_2\text{PtBr}_6$ |
|----------------------|-------|---------------------------|
| K 2p <sub>1/2</sub>  | 302.4 | 301.45                    |
| K 2p <sub>3/2</sub>  | 299.8 | 298.8                     |
| Br 3p <sub>1/2</sub> | 195.4 | 194.8                     |
| Br 3p <sub>3/2</sub> | 188.7 | 188.25                    |
| Br 3d                | 75.6  | 75.2                      |
| K 3s                 | 39.3  | 39.4                      |
| K 3p                 | 23.3  | 23.1                      |
| Br 4p                | 10.7  | 12.4                      |

For comparison, it may be mentioned that the K 2p signals occur at 301.6 and 299.0 eV in  $\text{KBrO}_3$  whereas the Br 3d signal is seen at 81.6 eV. Hence, Br(V) has  $I$  increased 6.0 eV in bromate relative to the value for Br (—I). The weak peak seen on Fig. 5 at 65 eV is due to

<sup>31</sup> P. O. HEDÉN, H. LÖFGREN and S. B. M. HAGSTRÖM, *Physic. Rev. Letters* 26 (1971) 432.

<sup>32</sup> R. C. KARNATAK, Thèse, Université de Paris, 1971.

<sup>33</sup> C. K. JØRGENSEN, R. PAPPALARDO and E. RITTERSHAUS, *Z. Naturforsch.* 20a (1965) 54.

<sup>34</sup> P. A. COX, S. EVANS, A. HAMNETT and A. F. ORCHARD, *Chem. Physics Letters* 7 (1970) 414.

<sup>35</sup> J. C. GREEN, D. I. KING and J. H. D. ELAND, *Chem. Comm. (London)* 1970, 1121.

the lack of absolute monochromacy of the photons employed. The so-called aluminium  $K\alpha_3$  line (due to the transition  $1s\ 2s^2\ 2p^5 \rightarrow 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$  in an atom lacking two electrons in inner shells) occurs at 1496.4 eV, at 9.8 eV higher energy than the main line. Hence, it cannot be avoided that weak signals occur at apparent  $I$  values 9.8 eV lower than the main peaks. The continuous background in the exciting spectrum only contributes to the undifferentiated background in our measurements.

It is difficult to tell all about the future from the experience gained in three months. However, we firmly believe that chemical shifts and multiple  $I$  in systems having positive  $S$  are the most interesting results, together with the delicate and difficult problems of studying the valence region. We have not had great luck with mixed oxidation states (though excellent work<sup>36</sup> has been reported on Prussian blue) but we cooperate with DAY and with LUDI, planning work on cyanides of two  $d$ -group elements together. A most important question has recently been resolved by MANNE and ÅBERG<sup>37</sup>. When  $I$  for  $1s$  electrons of methane or neon is measured, they are 15 to 20 eV lower than the first-order HARTREE-FOCK values obtained with «frozen» outer orbitals (such as  $2p$ ) whereas they are in excellent agreement with the energy difference between the HARTREE-FOCK wave-functions of the ionized state lacking a  $1s$  electron (with adapted, contracted, outer orbitals feeling an additional potential  $1/r$ ) and of the groundstate. It might at first seem paradoxical that the other nine electrons have the time during the excitation by the X-ray photon to contract their orbitals, but the truth is more subtle<sup>37</sup>. The primary peak of ionization discussed here is followed, at higher energy, by a long series of weak peaks corresponding to the simultaneous ionization of two or three electrons. It turns out that the average energy of all this structure including the primary peak occurs at the KOOPMANS value obtained in the approximation of «frozen» orbitals, constituting an electronic analogy to the vibronic effects governed by FRANCK and CONDON's principle. This has very important bearings on the time-scale of the primary process of photo-electron spectra, which must be well below  $10^{-15}$  sec. For the study of solid samples, it is rather an advantage that the rest of the structure is broadened out beyond recognition in the weakly oscillating background, whereas it and the related AUGER electrons are of interest in gaseous samples<sup>3</sup>. Actually, the weak satellites shown on Fig. 3 in the case of  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  are rather the exception and seems to be a rather specific effect of co-ejection of  $d$  electrons.

The chemical effects and other features of photo-electron spectra clearly show that the concept of «inner shell energies» of a given element is not as sharply defined as sometimes believed by X-ray spectroscopists<sup>38</sup>.

As pointed out many years ago by CAUCHOIS, the effects of interelectronic repulsion modify the simple identification of emission line wave-numbers with differences between orbital energies. The usual treatment tends to concentrate the concomitant uncertainties on the loosest bound orbitals, and it is hence highly useful that  $I$  can be directly determined from photo-electron spectra. This is also why the problems related to internal standards, such as the 290 eV definition, are so important for the general understanding of energy levels high up in the continuum beginning with the lowest  $I$ .

Our instrument operates at pressures below  $3 \cdot 10^{-5}$  mm though ten times lower pressures frequently are obtained. Hence, volatile substances should not be introduced without appropriate cooling. Sufficiently volatile materials make no troubles, they evaporate by the pumping, which anyhow has to be done for 10 to 20 minutes after each new sample. It is far more inconvenient that some materials may maintain a low pressure (preventing the measurements) for a long time. We have only had this experience twice.  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (which would have been nice to have for comparison with the well-resolved measurements below 21 eV of the vapour<sup>1</sup>) entertained a constant pressure of  $13 \cdot 10^{-3}$  mm, like in a text-book of thermodynamics, and had to be pumped on a night before it was removed from the system. A gold sample covered with mercury maintained  $1.2 \cdot 10^{-3}$  mm and was removed after unsuccessful pumping for three hours. In this connection, it is interesting that TOVBORG JENSEN<sup>39</sup> pointed out that most salt hydrates only establish their equilibria with water vapour very slowly if the crystals are hard in the mineralogical sense. There is no reason to believe that a hydrate establishing equilibrium with a moderate water vapour pressure only within many days would dehydrate much more rapidly at extremely low pressure. As a matter of fact, we have succeeded in measuring photo-electron spectra of several hydrates without difficulty.

One should always have the eyes open for the possibility of samples decomposing during the measurement, and it may be advisable to repeat one or more characteristic regions. Thus, the Au  $4f$  signals of  $\text{KAuBr}_4$  consisted in the beginning of a shoulder at 97.6 and two maxima at 95.1 and 91.8 eV, already suggesting some decomposition ( $\text{KAuCl}_4$  shows maxima at 97.4 and 93.85 eV). After an hour, the two peaks occur at 93.6 and 90.0 eV, probably due to a gold(I) compound such as  $\text{KAuBr}_2$  since metallic gold has the peaks at 91.7 and 88.05 eV on our scale. This is not necessarily a photo-chemical decomposition by the X-rays but may a simple dissociation of elemental bromine. Actually,  $1\text{ cm}^2$  of the typical surface layer producing the counted photo-electrons contains about  $10^{16}$  atoms, and it is not clear whether, say,  $10^{14}$  photons pass with a photo-chemical quantum

<sup>36</sup> D. LEIBFRITZ and W. BREMSER, *Chemiker-Z.* (Heidelberg) 94 (1970) 882.

<sup>37</sup> R. MANNE and T. ÅBERG, *Chem. Physics Letters* 7 (1970) 282.

<sup>38</sup> J. A. BEARDEN and A. F. BURR, *Rev. Mod. Physics* 39 (1967) 78 and 125.

<sup>39</sup> A. TOVBORG JENSEN, *Ark. Kemi* (Stockholm) 30 (1968) 165.

yield of 10 in a typical measurement. The number of counts is seven orders of magnitude lower. However, KCl and CsCl turned blue due to formation of "F" colour centers. On the other hand, one litre of air diluted to the pressure  $10^{-3}$  mm contains  $10^{16}$  oxygen molecules, showing how difficult it is to prevent oxidation of immediately reacting surfaces. We have found carbonate on the surface of a remarkable variety of samples.

*Acknowledgements.* The Swiss National Science Foundation has granted the funds necessary for purchase of the instrument. I am grateful to my collaborators, Mr. HERVÉ BERTHOUD and Dr. LUCETTE BALSENC for their careful and helpful assistance with the measurements. I would also like to thank the engineers E. HALBEISEN and A. BODMER, Varian, Zug for their patient and competent help, as well as Dr. W. BREMSE and Mr. F. LINNEMANN from the Varian Laboratory in Darmstadt and Dr. J. C. HELMER, Dr. W. PROCTOR and Dr. L. A. WILSON in Palo Alto, Cf.

## 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

# Composés d'addition des halogénures de niobium(V) et de tantale(V)\*: II. Stabilité relative des composés des chlorures avec quelques éthers, sulfures et nitriles\*\*

## Summary

New NMR methods for the determination of relative stability constants are developed. These methods are used for the study of niobium(V) and tantalum(V) chlorides adducts with series of ethers, sulfides, and nitriles. The relative stabilities of nitriles adducts are controlled by electronic factors; however for the ethers and sulfides adducts the steric factors are more important. The sulfides adducts with  $\text{NbCl}_5$  and  $\text{TaCl}_5$  are more stable than the ethers adducts.  $\text{NbCl}_5$  is a weaker LEWIS acid than  $\text{TaCl}_5$  towards ethers and nitriles; it has also a softer behaviour.

Les chlorures de niobium(V) et de tantale(V) existent à l'état de dimère en solution diluée dans des solvants inertes. En présence de bases de LEWIS ils réagissent pour former des composés d'addition de stoechiométrie 1:1<sup>1</sup>,



Quantitativement l'étude de la stabilité en solution de tels composés peut être envisagée, soit par la mesure de leur énergie de formation  $\Delta H$ , soit par la détermination de la constante  $K$  de l'équilibre (1). Si  $\Delta H$  a l'avantage d'être en relation directe avec la force de la liaison, il ne tient pas compte des effets entropiques. Par conséquent, si l'on est intéressé par la force de l'acide et de la base de LEWIS en présence, c'est-à-dire par la position de l'équilibre (1), il est plus judicieux de déterminer la constante d'équilibre  $K$ . Jusqu'à présent, les principales techniques utilisées à cet effet sont la cryoscopie, l'infrarouge et surtout la spectroscopie UV-visible.

\* Première communication de cette série: A. MERBACH, J.-C. BÜNZLI et F. GNÄGI, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 5 (1969) 285.

\*\* Communication préliminaire présentée à la «SAT» lors de la séance d'été de la Société Suisse de Chimie, le 8 mai 1971 à Lausanne. Des communications détaillées paraîtront dans *Helv. Chim. Acta*.

<sup>1</sup> D. L. KEPERT et R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.* 1965, 2871.

## Détermination de constantes d'équilibre par RMN

Depuis peu la résonance magnétique nucléaire<sup>2</sup> s'affirme comme un moyen important pour l'établissement des constantes absolues de formation de composés peu stables et labiles (par exemple: complexes organiques à transfert de charge). Les composés d'addition  $\text{MCl}_5 \cdot \text{L}$  sont très stables et l'équilibre (1) est entièrement déplacé vers la droite; les constantes absolues de formation de ces composés sont grandes et par conséquent impossibles à mesurer par la méthode développée par FOSTER<sup>2</sup>.

Nous avons donc été amenés à considérer l'équilibre compétitif de deux bases de LEWIS pour un halogénure métallique,



Il est possible d'introduire une constante relative de stabilité  $K_{a,b}$  définie par la loi d'action de masse:

$$K_{a,b} = \frac{[\text{MCl}_5 \cdot \text{L}_a][\text{L}_b]}{[\text{L}_a][\text{MCl}_5 \cdot \text{L}_b]} \quad (3)$$

Deux situations sont à envisager suivant que les composés d'addition sont labiles ou non du point de vue de la RMN:

- Echange rapide: un seul signal de RMN est observé par ligand; son déplacement chimique est une moyenne pondérée des déplacements du ligand coordonné et du ligand libre; la pondération s'effectue par rapport aux concentrations relatives du ligand examiné dans les deux sites. Les valeurs des déplacements chimiques des ligands  $\text{L}_a$  et  $\text{L}_b$  permettent donc de déterminer les deux rapports  $[\text{MCl}_5 \cdot \text{L}_a]/[\text{L}_a]$  et  $[\text{MCl}_5 \cdot \text{L}_b]/[\text{L}_b]$ , et de calculer  $K_{a,b}$ .

<sup>2</sup> R. FOSTER et C. A. FYFE, *Progr. NMR Spectroscopy* 4 (1969) 1-89.

b) Echange lent : L'échange entre ligand coordonné et ligand libre peut être bloqué par abaissement de la température. Dans ce cas on observe des signaux distincts pour les quatre espèces participant à l'équilibre (2). La détermination de la surface de ces signaux fournit des quantités proportionnelles aux concentrations des espèces et permet le calcul direct de  $K_{a,b}$  au moyen de l'expression (3).

L'avantage de ces deux méthodes réside dans le fait qu'elles ne nécessitent pas la connaissance des concentrations analytiques des réactants. Si un ou deux signaux de RMN ne sont pas observables, on tiendra cependant compte de ces concentrations.

## Résultats

Les résultats obtenus avec des séries d'éthers, de sulfures et de nitriles sont représentés dans la Fig. 1. Toutes les constantes de stabilité relative ont été déterminées dans la situation de l'échange bloqué; les composés d'addition sont placés, de bas en haut, selon leur stabilité croissante. Le domaine de stabilité ainsi couvert est de l'ordre de  $3 \cdot 10^5$  pour les composés de  $\text{NbCl}_5$  et de  $2 \cdot 10^2$  pour ceux de  $\text{TaCl}_5$ .

La stabilité relative d'une série de composés dépend à la fois de facteurs stériques et de facteurs électroniques. Dans la série des nitriles, les facteurs stériques sont minimes et les stabilités obtenues sont en bonne corrélation avec les effets inductifs (par exemple  $\text{XCH}_2\text{CN}$ ,  $\text{X} = \text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ). Dans les séries des éthers et des sulfures par contre, ce sont les effets stériques qui l'emportent: les composés d'addition avec  $\text{Me}_2\text{O}$  sont nettement plus stables que ceux avec  $\text{Et}_2\text{O}$ , bien que le potentiel d'ionisation de l'éther diméthylétique soit plus grand que celui de l'éther diéthylique. Il en va de même pour  $\text{Me}_2\text{S}$  et  $\text{Et}_2\text{S}$ .

Vis-à-vis des nitriles et des éthers,  $\text{TaCl}_5$  se comporte comme un acide de LEWIS plus fort que  $\text{NbCl}_5$ . Une

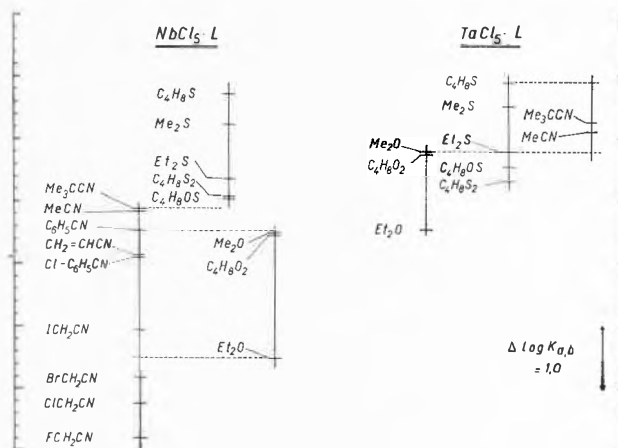


Fig. 1. Constantes de stabilité relative des composés d'addition de  $\text{NbCl}_5$  et  $\text{TaCl}_5$  dans  $\text{CHCl}_3$ , à  $-60^\circ\text{C}$

mesure directe sur un équilibre compétitif entre ces deux chlorures montre que le composé d'addition de  $\text{TaCl}_5$  avec  $\text{Me}_2\text{O}$  est environ 20 fois plus stable que le composé correspondant de  $\text{NbCl}_5$ .

Avec  $\text{NbCl}_5$  les composés des sulfures sont nettement plus stables que les composés des éthers; par contre pour  $\text{TaCl}_5$  la stabilité de ces deux séries de composés est assez proche. Ainsi le chlorure de niobium(V) a un comportement nettement plus mou que celui de tantale(V). Cependant, les deux séries de sulfures possèdent environ la même stabilité, si bien que vis-à-vis de ces composés,  $\text{TaCl}_5$  et  $\text{NbCl}_5$  présentent presque la même acidité de LEWIS.

Nous remercions vivement le Professeur H. DAHN d'avoir mis à notre disposition le spectromètre Varian A-60 A de l'Institut de Chimie organique, Université de Lausanne. Ce travail bénéficie d'un subside (n° 2.133.69) du Fonds national suisse de la recherche scientifique auquel nous exprimons notre gratitude.

A. MERBACH et J.-C. BÜNZLI

Institut de chimie minérale et analytique  
de l'Université de Lausanne (Suisse)

## Influence de la constitution du milieu et des conditions opératoires sur la réponse des électrodes sélectives\*

### Summary

The influence of various parameters on the response of ion-selective electrode was investigated by making a comparative study of the three methods namely the direct potentiometry, linear null point potentiometry and the addition technique. Of particular interest is the influence of the degree of complexation and the ionic strength. The error caused by the latter parameter can be eliminated by modifying the addition technique.

L'utilisation des électrodes sélectives dans les milieux complexes montre que ces électrodes sont assez sensibles aux paramètres liés à la constitution du milieu tels que

la force ionique ou le degré de complexation, ou aux conditions expérimentales de mesure. L'influence de ces paramètres est souvent sous-estimée. C'est pourquoi nous avons cherché à évaluer leur rôle quantitativement par l'intermédiaire de l'erreur qu'ils peuvent provoquer sur la détermination de la concentration de la particule qui réagit à l'électrode. Dans ce sens une étude a été

\* Présenté à l'assemblée de printemps de la Société Suisse de Chimie, le 8 mai 1971 à Lausanne.

faite pour les trois méthodes qui ne nécessitent qu'une faible modification de la constitution du milieu : la méthode directe (I), la potentiométrie linéaire par compensation (II), et la méthode d'addition (III). Nous ne faisons pas intervenir dans cette étude l'influence des particules genantes en raison d'un manque de sélectivité de l'électrode utilisée, l'erreur par excès ainsi provoquée étant de même importance dans les trois cas.

### I. Méthode directe

Elle est basée sur la relation de NERNST :

$$E = E_0 - E_{\text{ref}} + E_j + k \cdot \ln(\gamma_A \cdot C_A' / \alpha_A), \quad (1)$$

- $E$  = potentiel de l'électrode dans la solution à étudier,  
 $E_0$  = potentiel standard de l'électrode sélective,  
 $E_{\text{ref}}$  = potentiel de l'électrode de référence externe,  
 $E_j$  = potentiel de jonction liquide-liquide entre solution et référence,  
 $k$  = constante ( $= RT/nF$  si la loi de NERNST est suivie),  
 $C_A'$  = concentration totale de la particule A en solution = concentration de A sous toutes ses formes sauf celles ne participant pas à un équilibre,  
 $\gamma_A$  = coefficient d'activité de la particule A,  
 $\alpha_A$  = degré de complexation de la particule A  $= C_A' / C_A$ ,  
 $C_A$  = concentration de la particule A solvatée ou non.

La concentration d'une solution inconnue est obtenue à partir d'une courbe d'étalonnage (Fig. 1) établie avec des solutions de concentrations connues, et de force ionique constante. Ces solutions étalons étant généralement non complexantes vis-à-vis de A, cette méthode ne permet d'obtenir aucune information sur la grandeur de  $\alpha_A$ .

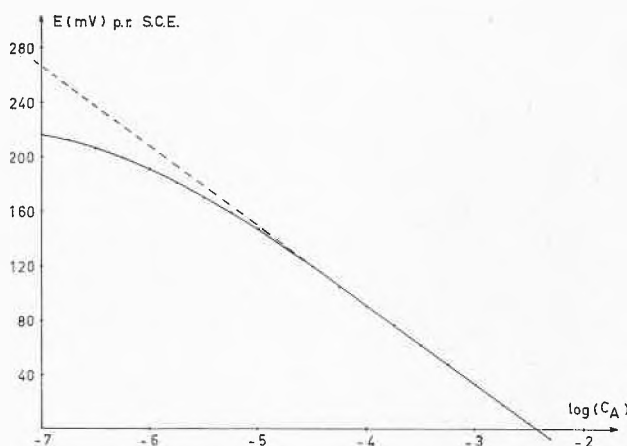


Fig. 1. Courbe d'étalonnage établie avec A = F<sup>-</sup>, électrolyte = KNO<sub>3</sub> 1 M, température = 25°C. C<sub>A</sub> est exprimé en Moles/l

Un calcul d'erreur appliqué à l'équation (1) conduit à :

$$\frac{\Delta C_A}{C_A} = \frac{1}{k} \cdot \left[ \underbrace{\frac{\Delta k}{k} \cdot (E - E_0 + E_{\text{ref}} - E_j)}_A + \underbrace{\Delta E + \Delta E_0 + \Delta E_{\text{ref}}}_B + \underbrace{\frac{\Delta E_j}{k} + \frac{\Delta \gamma_A}{\gamma_A}}_C \right], \quad (2)$$

où  $\Delta E$  est l'erreur de mesure pratique sur  $E$  et les autres erreurs représentent les variations des différents paramètres entre la mesure effectuée avec la solution à étudier et celle effectuée avec les solutions étalons.

L'expérience montre que la variation de la pente  $k$  d'une même électrode, avec le milieu, ou en fonction du temps, est très faible. Le facteur  $A$  est donc généralement négligeable si la température est maintenue constante.

Par contre le terme  $B$  peut être très important puisqu'il suffit de variations de 0,25 mV de  $E_0$  ou  $E_{\text{ref}}$  pour provoquer des erreurs de 1% sur  $C_A$ . Or, pratiquement, une variation de cet ordre peut facilement intervenir en 24 h dans le cas de  $E_0$ . Il est donc indispensable de refaire les courbes d'étalonnage périodiquement et d'utiliser pour la solution à étudier, les électrodes qui ont été utilisées pour établir cette courbe.

Le terme  $C$  dépend de la différence de force ionique entre la solution étalon et la solution étudiée. Pour éviter qu'il soit trop important on ajoute généralement dans les deux solutions un électrolyte indifférent en concentration élevée. Toutefois, ce procédé risque de modifier les équilibres existants dans la solution étudiée. D'autre part, de relativement faibles variations de forces ioniques entre les deux solutions suffisent pour provoquer sur  $\gamma_A$  et donc sur  $C_A$  des erreurs non négligeables, comme on peut le voir sur la Fig. 2. Il faut noter d'ailleurs que cette figure a été établie dans le cas de l'ion F<sup>-</sup> dont la variation du coefficient d'activité avec la force ionique est faible, comparativement aux autres ions. Les erreurs

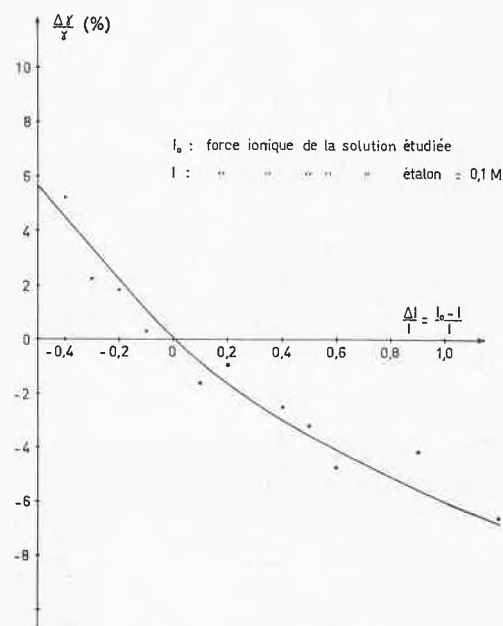


Fig. 2. Variation du coefficient d'activité de l'ion F<sup>-</sup> en fonction de la différence entre la force ionique de la solution étudiée ( $I_0$ ) et celle de la solution étalon ( $I$ ). Electrolyte = KNO<sub>3</sub>

— Courbe calculée à partir des valeurs de  $\gamma_F$  données dans la littérature<sup>6</sup>

- Valeurs déterminées expérimentalement par l'intermédiaire de l'erreur sur la concentration

représentées sur la Fig. 2 doivent donc être considérées comme des erreurs minimum, et ceci d'autant plus que les calculs ont été effectués en supposant  $\Delta E_j$  nul. Cette hypothèse a d'ailleurs été confirmée par les résultats pratiques. Mais ce cas est particulier par le fait que les mobilités des ions de l'électrolyte utilisé ( $\text{KNO}_3$ ) sont très voisines de celles des ions  $\text{K}^+$  et  $\text{Cl}^-$  contenus dans le pont de l'électrode de référence. En pratique, dans les milieux complexes, cette situation est rarement réalisée, et  $\Delta E_j$  n'est pas toujours négligeable.

De toutes manières, comme il est difficile d'ajouter dans une solution un électrolyte en concentration très supérieure à 1 M, la Fig. 2 montre que l'utilisation de cette méthode pour les solutions plus concentrées que 0,1 M risque de provoquer des erreurs importantes.

## II. Potentiométrie linéaire par compensation

La méthode, développée par DURST<sup>2</sup>, consiste à mesurer la différence de potentiel  $E$  existant entre deux électrodes spécifiques de même nature, plongeant l'une dans une solution de comparaison (les paramètres correspondant portent l'indice 2) et l'autre dans la solution à doser (paramètres d'indice 1). On a alors :

$$E = E_1 - E_2 = (E_{0,1} - E_{0,2}) + (E_{j,1} - E_{j,2}) + \ln \left[ \frac{(\gamma_{A,1} \cdot C_{A,1} / a_{A,1})^{k_1}}{(\gamma_{A,2} \cdot C_{A,2})^{k_2}} \right] \quad (3)$$

On pose :

$$\Delta E_j = E_{j,2} - E_{j,1} \quad (4)$$

où  $E_{j,1}$  et  $E_{j,2}$  sont les potentiels de jonction entre les solutions 1 et 2 respectivement et le pont reliant ces deux solutions. D'autre part, avant d'effectuer la mesure proprement dite, on place dans les compartiments 1 et 2 une même solution étalon d'activité  $\gamma C$  et on équilibre le système en annulant le potentiel entre les deux électrodes. On a donc :

$$E_{0,1} - E_{0,2} = (k_2 - k_1) \cdot \ln(\gamma C) + \Delta E \quad (5)$$

Enfin, pour effectuer la mesure de la concentration de la solution étudiée, on ajuste la concentration de la solution de comparaison ( $C_{A,2}$  jusqu'à ce que le potentiel  $E$  (équation 3) soit nul à l'erreur de mesure  $\Delta E$  près. Dans ce cas, en combinant les équations (3), (4) et (5) on a :

$$\ln(C_{A,1}) = \ln \left( \frac{C_{A,1}}{a_{A,1}} \right) = \frac{k_2}{k_1} \cdot \ln \left[ \frac{C_{A,2} \cdot \gamma_{A,2}}{(\gamma_{A,1})^{k_1/k_2}} \right] - \underbrace{\left( \frac{k_2}{k_1} - 1 \right) \ln(\gamma C)}_{\text{II}} + \frac{2\Delta E}{k_1} + \frac{\Delta E_j}{k_1} \quad (6)$$

Pour les mêmes raisons que précédemment, cette méthode ne donne donc pas plus d'information sur la grandeur de  $a$  que la méthode directe.

Le terme II représente l'erreur effectuée en admettant  $k_1 = k_2$ . On peut poser :

$$\text{II} = + \frac{\Delta k}{k_1} \cdot \ln(\gamma C) \quad \text{avec} \quad \Delta k = k_2 - k_1.$$

D'autre part, si l'on admet  $(\gamma_{A,1})^{k_1/k_2} \cong \gamma_{A,1}$  l'erreur effectuée sur le terme I vaut :

$$\Delta \text{I} = \frac{\Delta k}{k_1} \cdot \ln \left[ \frac{C_{A,2} \cdot \gamma_{A,2}}{\gamma_{A,1}} \right] + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{\Delta C_{A,2}}{C_{A,2}} + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{\Delta \gamma}{\gamma_{A,1}} \quad (\Delta \gamma = \gamma_{A,2} - \gamma_{A,1}).$$

L'erreur totale sur  $C_{A,1}$  vaut donc finalement :

$$\frac{\Delta C_{A,1}}{C_{A,1}} = \frac{2\Delta E}{k_1} + \underbrace{\frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{\Delta C_{A,2}}{C_{A,2}}}_{B'} + \underbrace{\frac{\Delta E_j}{k_1} + \frac{k_2}{k_1} \cdot \frac{\Delta \gamma}{\gamma_{A,1}}}_C + \underbrace{\frac{\Delta k}{k_1} \cdot \ln \left[ \frac{\gamma_{A,2} \cdot C_{A,2}}{\gamma_{A,1}} \cdot \frac{1}{\gamma C} \right]}_D \quad (7)$$

Dans cette équation  $\Delta E$  et  $\Delta C_{A,2}$  représentent des erreurs de mesure classiques, alors que les autres termes constituent des erreurs systématiques dues à des différences entre les valeurs des différents paramètres dans les solutions 1 et 2.

Si l'on compare l'équation (7) à l'équation (2) on constate que le terme B n'apparaît plus et est remplacé par un terme B' représentant l'erreur effectuée sur la concentration de la solution de comparaison utilisée. Une telle erreur est toujours beaucoup plus faible que celle due à une variation de  $E_0$  ou  $E_{\text{ref}}$ , et ceci constitue la principale raison de la plus grande précision de la méthode différentielle par rapport à la méthode directe.

Par contre il apparaît, dans la méthode différentielle une erreur supplémentaire D due à une éventuelle différence entre les pentes  $k$  des deux électrodes. Cette erreur peut devenir très importante, même lorsque  $\Delta k$  est faible, si l'étalonnage initial du système est effectué avec une solution de concentration  $C$  très différente de  $C_{A,2}$ .

Enfin l'équation (7) montre que l'erreur C provoquée par des différences de forces ioniques est très voisine de celle qui intervient dans la méthode directe. Cette méthode n'offre donc aucun avantage par rapport à la méthode directe en ce qui concerne l'élimination ou la mise en évidence de l'influence des paramètres liés à la constitution du milieu.

## III. Méthode par addition

Cette méthode, proposée par GRAN<sup>3</sup> consiste à ajouter dans la solution à étudier, de volume  $V_0$  et de concentration  $C_{A,1}$ , des volumes connus  $V$  d'une solution étalon de concentration  $C_{A,2}$ , et à mesurer au cours de cette titration un paramètre qui dépend de la concentra-

tion totale, tel que le potentiel  $E$  donné par une électrode sélective. Nous avons pu montrer<sup>5</sup> que, si  $C_{A,2}$  est suffisamment grand on a, dans le cas des électrodes solides telles que celle sensible au  $F^-$ :

$$\underbrace{(V + V_0) \cdot \exp(E/k)}_Y = \underbrace{\frac{\gamma_{A,1}}{\alpha_{A,1}} \cdot \exp[(E_0 - E_{ref} + E_j)/k]}_R \times [(C_{A,1} + C_s) \cdot V_0 + C_{A,2} \cdot V] \quad (8)$$

où  $C_s$  représente la solubilité du cristal constituant l'électrode dans le milieu considéré. En traçant le graphique  $Y = f(V)$  on obtient donc une droite (Fig. 3). Le volume  $V_x$ , déterminé par extrapolation au point  $Y = 0$ , permet de calculer  $C_{A,1}$ :

$$C_{A,1} = -C_{A,2} \cdot \frac{V_x}{V_0} - C_s$$

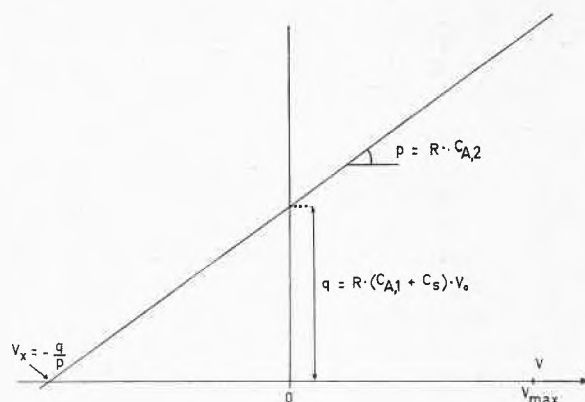


Fig. 3. Courbe de titration obtenue par la méthode d'addition

Un calcul d'erreur appliqué à cette relation conduit à :

$$\frac{\Delta C_{A,1}}{C_{A,1}} = \left(1 + \frac{C_s}{C_{A,1}}\right) \cdot \left[\frac{\Delta V_x}{|V_x|} + \frac{\Delta V_0}{V_0} + \frac{\Delta C_{A,2}}{C_{A,2}}\right] + \frac{\Delta C_s}{C_{A,1}} \quad (9)$$

Exception faite du terme en  $C_s$ , l'expérience montre que le facteur le plus important dans l'équation (9) est constitué par l'erreur sur  $V_x$ . Cette erreur dépend de deux types de paramètres :

$$\frac{\Delta V_x}{|V_x|} = \underbrace{F(\Delta E_j, \Delta \gamma, \Delta \alpha;)}_G \underbrace{\Delta E, \Delta V_0, \Delta V, C_{A,1}, C_{A,2}, C_s, V_0, V_{max}}_H$$

où les paramètres  $G$  dépendent directement de la constitution du milieu et les paramètres  $H$  des conditions opératoires.

Une recherche des conditions opératoires optimum en fonction des paramètres  $H$  nous a permis de constater<sup>4</sup> qu'en réalité, pour des erreurs  $\Delta V_0$ ,  $\Delta V$ , et  $\Delta E$  données, l'erreur sur  $V_x$  ne dépend que du rapport  $(C_{A,2} \cdot V_{max}) / [(C_{A,1} + C_s) \cdot V_0]$ , et non des valeurs individuelles des différents paramètres.

Dans le cas d'une électrode constituée de  $LaF_3$ , nous avons pu montrer que  $C_s$  vaut  $6,3 \cdot 10^{-7} M$  en milieu non complexant. Il n'est donc pas possible de négliger ce terme si  $C_{A,1}$  est inférieur à  $10^{-5} M$  (Fig. 1). Il est évident qu'en milieu complexant cette limite peut s'élever considérablement. Il est alors nécessaire d'utiliser une autre méthode<sup>5</sup>.

Cette technique présente cependant un avantage important par rapport aux méthodes précédentes, puisque d'une part elle donne une valeur de la concentration totale de la particule A, et que d'autre part elle permet d'obtenir au moins une valeur approchée de  $\alpha_{A,1}$  par l'intermédiaire de la pente de la droite, pour autant que

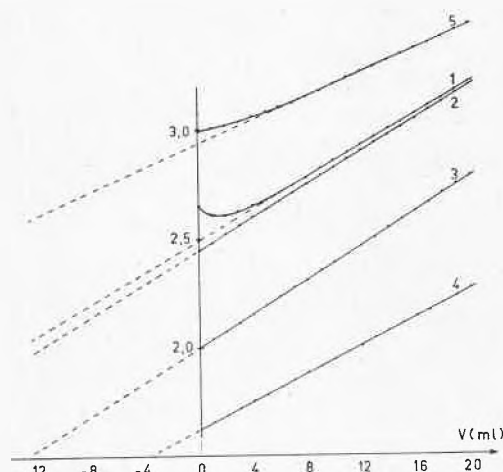


Fig. 4. Courbes obtenues lors de la titration de solutions de  $F^-$  de concentration  $10^{-4} M$  par une solution étalon de concentration également  $10^{-4} M$ . Electrolyte:  $KNO_3$ . Force ionique de la solution étalon:  $0,1 M$ . Force ionique de la solution à titrer: 1:  $10^{-3} M$ , 2:  $10^{-2} M$ , 3:  $10^{-1} M$ , 4:  $1 M$ , 5:  $3,5 M$

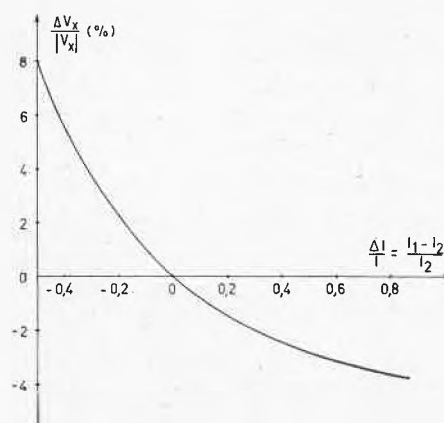


Fig. 5. Erreur relative sur  $V_x$  dans le cas d'une solution de  $F^-$   $10^{-4} M$  titrée avec une solution étalon de  $F^-$   $10^{-4} M$ . Electrolyte dans les deux solutions:  $KNO_3$ . Force ionique de la solution étalon,  $I_2 = 0,1 M$ . Force ionique de la solution étudiée:  $I_1$



$\alpha_{A,1}$  soit constant pendant la titration. D'un autre côté, si ce paramètre varie, la courbe obtenue n'est plus linéaire et on a ainsi une information qualitative concernant une éventuelle complexation de A.

Un raisonnement analogue laisserait supposer qu'une variation de  $E_j$  ou de  $\gamma_A$  pendant la titration conduit également à une courbe non linéaire. En fait la Fig. 4 montre que des déviations n'apparaissent que pour des très fortes variations de forces ioniques entre la solution étalon et la solution étudiée. Lorsque cette différence est faible, comme c'est le cas généralement, seule la pente de la droite est modifiée, ce qui peut conduire à des erreurs importantes sur la détermination de  $C_{A,1}$ , comme on peut le voir sur la Fig. 5.

#### IV. Conclusion

Bien que la méthode d'addition, sous sa forme décrite ici ne présente apparemment pas d'avantages par rapport au deux autres méthodes en ce qui concerne les erreurs provoquées par la force ionique du milieu, son principe semble offrir par contre d'intéressantes possibilités pour l'étude des paramètres liés à la constitution du milieu, et plus particulièrement le degré de complexation de la particule étudiée.

Nous avons pu montrer, par exemple, qu'une modification très simple de la méthode d'addition permet de supprimer totalement les erreurs dues à des variations de force ionique. Elle consiste à utiliser, comme solution étalon, la solution étudiée elle-même, dans laquelle on ajoute une concentration  $C_{A,2}$  connue. L'équation (8) devient alors:

$$(V + V_0) \cdot \exp(E/k) = \frac{\gamma_{A,1}}{\alpha_{A,1}} \cdot \exp[(E_0 - E_{\text{ref}} + E_j)/k] \\ \times [(C_{A,1} + C_s) \cdot V_0 + (C_{A,2} + C_{A,1}) \cdot V],$$

d'où, par extrapolation:

$$C_{A,1} = -C_{A,2} \cdot \frac{V_x}{V_0 + V_x} - C_s \cdot \frac{V_0}{V_0 + V_x}.$$

Ce procédé présente l'avantage de ne modifier la force ionique en aucune façon et de ne provoquer que de très faibles variations de  $\alpha_{A,1}$  si l'on prend soin d'utiliser une concentration  $C_{A,2}$  aussi faible que possible ce qui est réalisable si les paramètres  $V_0$  et  $V_{\text{max}}$  (Fig. 3) sont choisis de manière convenable<sup>4</sup>. L'application de cette technique au dosage du  $F^-$  et du  $Ca(II)$  dans le plasma sanguin est actuellement en cours.

#### Remerciements

Nous remercions ici la maison BECKMAN pour l'appareillage qu'elle a mis à notre disposition.

#### Bibliographie

1. R. A. DURST, «Ion-selective electrodes», *Nat. Bur. Stand. (Washington) Spec. Publ.* 314 (1969).
2. R. A. DURST, *Anal. Chem.* 40 (1968) 931.
3. A. LIBERTI et M. MASCINI, *Anal. Chem.* 41 (1969) 676.
4. Travaux en cours de publication.
5. Travaux non publiés.
6. R. A. ROBINSON et R. H. STOKES, *Electrolyte Solutions* 2<sup>e</sup> édition Butterworths Scientific Publications, London 1959.

J. BUFFLE, N. PARTHASARATHY et D. MONNIER  
Département de chimie minérale et analytique,  
Université de Genève

## Neuartige Addukte aus Maleinimiden und Schiff-Basen durch «dipolare Spiro-Bisaddition»

### Summary

SCHIFF bases prepared from an aromatic or heterocyclic aldehyde and an amine add 2 molecules of maleimides in a novel dipolar addition giving 1:2-adducts which comprise newly formed tricyclic five-membered spiro structures III. Their stereochemistry (IIIA, IIIA' and III B) is discussed based on NMR-data. An azomethine ylid transition state (V) has been proposed and verified by reaction with a second dipolarophile yielding again a novel spiro ring. This new type of a 1,3-dipolar addition also plays a role in the formation of a 1:3-adduct from 4-vinylpyridine and N-butyl-maleimide.

In Fortführung langjähriger Interessen an der Addition von Dienophilen an Azine<sup>1a</sup>, die auch die 1,3-2,4- («criss-cross»)-Addition von 2 Molekeln Butylmaleinimid an Benzaldazin unter Bildung von zwei neuen fünfgliedrigen Ringen umfaßte<sup>1b</sup> (Abb. 1), untersuchten wir

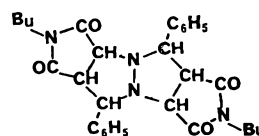


Abb. 1

die Reaktion eines «halben» Benzaldazins, wie es etwa das Benzylidenmethylamin darstellt, mit Maleinsäureimiden.

Ausgehend von den Iminen I (Tabelle 1) ließ man <sup>2</sup>R-N-substituierte Maleinimide (IIa R=H; IIb R=n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; IIc R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in Eisessig, Xylol oder Butanol bei Tempera-

<sup>1</sup> a) TH. WAGNER-JAUREGG, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 63 (1930) 3219; M. HÄRING und TH. WAGNER-JAUREGG, *Helv. Chim. Acta* 40 (1957) 852. – b) TH. WAGNER-JAUREGG und L. ZIRNGIBL, *Chimia* 19 (1965) 393; TH. WAGNER-JAUREGG, L. ZIRNGIBL, A. DEMOLIS, H. GÜNTHER und S. W. TAM, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1672.

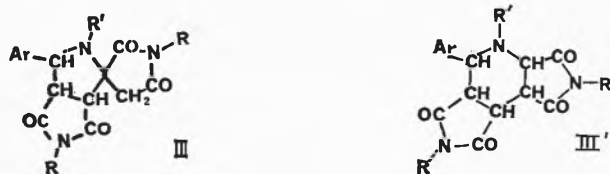
<sup>2</sup> a) Schweizer Patentanmeldung der Siegfried AG, Zofingen, vom 25. März 1970; Erfinder: TH. WAGNER-JAUREGG und L. ZIRNGIBL; b) L. ZIRNGIBL, TH. WAGNER-JAUREGG, E. PRETSCH, D. J. STAGE, N. J. HALES und C. W. PARIS, *Tetrahedron* 27 (1971) im Druck.

\* Vorgetragen auf der Frühjahrsversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Lausanne, 8. Mai 1971.

Tabelle 1

| Imin I | Ar—CH=N—R'                                                            |                               |
|--------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| a      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                                         | CH <sub>3</sub>               |
| b      | p-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>      | CH <sub>3</sub>               |
| c      | m,m',p-(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               |
| d      | α-Furyl-                                                              | CH <sub>3</sub>               |
| e      | α-Pyridyl-                                                            | CH <sub>3</sub>               |
| f      | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —                                       | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> |

turen zwischen 80 und 130° 1 bis 10 Std. lang einwirken. Die in befriedigenden Ausbeuten erhaltenen, meist hochschmelzenden Addukte (<sup>2</sup> und Tabelle 2) aus 1 Mol Imin und 2 Molen Imid (Elementaranalyse) hatten überraschenderweise nicht die für andere 1:2-Addukte aus Iminen und Dipolarophilen bewiesene<sup>3</sup> Sechsringsstruktur III'. AB- und AMX-Systeme des NMR-Spektrums ließen sich nur mit einem trizyklischen Fünfringsystem III, einem Spiro-{pyrrolidin-1,2-(pyrrolidino-[3,4-c]pyrrolidin)} in Einklang bringen.



Die 1:2-Addukte III können in räumlichen Isomeren auftreten, von denen im Falle der Reaktion von Ia mit IIc drei isoliert werden konnten (siehe Abb. 2, Tabelle 2 und Tabelle 1<sup>2b</sup>): Für A und A' (H<sub>2</sub> zu H<sub>3</sub> vermutlich *trans*) mit dem typischen AB-Signal ( $\delta_A - \delta_B$  = etwa 1,5 ppm,  $J$  = 17 bis 19,5 Hz) kann die Isomerie von H<sub>2</sub> zu H<sub>3</sub> wegen der Beweglichkeit des heterozyklischen

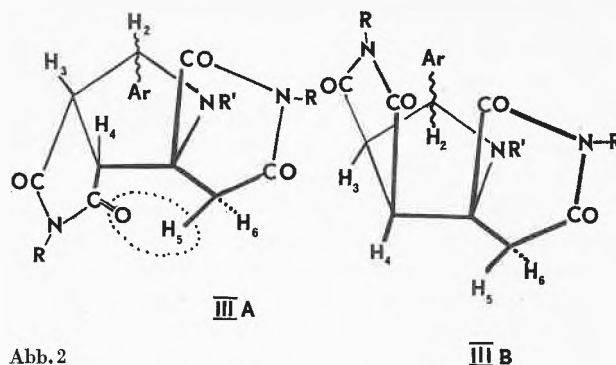


Abb. 2

Fünfrings nicht streng aus den NMR-Spektren abgeleitet werden, doch zeigt sich ein bedeutender Unterschied in den  $R_f$ -Werten (Kieselgel in Äther-Benzol 1:1): III (Ar = R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R' = CH<sub>3</sub>) A = 0,55; B = 0,47; A' = 0,15. Beim Isomeren B sind die geminalen Protonen 5 und 6 isochron. Das ist vermutlich auf den größeren Abstand des gegenüberliegenden, hier *trans*-ständigen Carbonyls zurückzuführen.

Die Formulierung des Mechanismus der neuen Reaktion führt über das intermediäre 1:1-Addukt, ein Azomethinylid V, durch weitere Addition zum 1:2-Addukt III in seinen verschiedenen stereoisomeren Formen A, A' und B (siehe Schema). Die Existenz von V ließ sich durch ein Abfangprodukt VI beweisen, als man mit Fumarester ein zweites Dipolarophiles von geringerer<sup>4</sup> Aktivität als Lösungsmittel\* in großem Überschuß verwendete. Ähnliche Abfangreaktionen von intermediären Azomethinyliden führten bisher zur Bildung sechsgliedriger Ringe<sup>3</sup>.

\* Herrn Prof. Dr. R. HUISGEN und Herrn PD Dr. R. GRASHEY, München, danken wir für freundliche Hinweise.

Tabelle 2. Weitere Spiroverbindungen III (vgl.<sup>2</sup>). Chemische Verschiebungen in CDCl<sub>3</sub>

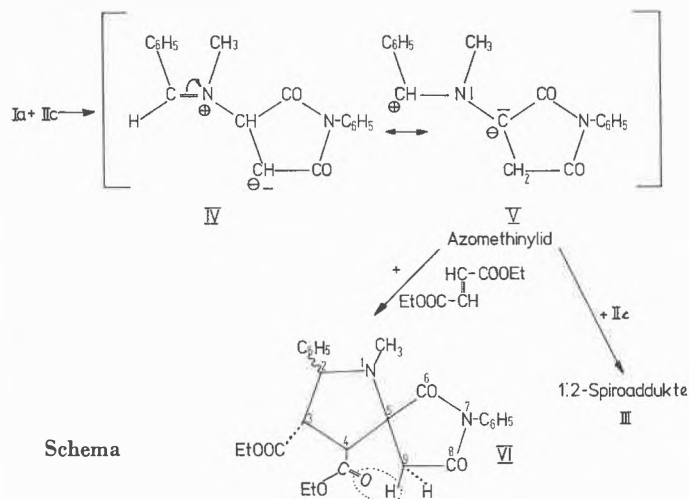
| III Struktur                                                                     | Ar                              | R                               | R'                            | Smp./<br>umkristallisiert aus           | $\delta$ H <sub>2</sub> (ppm)<br>$J_{23}$ (Hz) | H <sub>3</sub> | $J_{34}$ | H <sub>4</sub> | H <sub>5</sub> | $J_{56}$ | H <sub>6</sub> |
|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------------|----------------|----------|----------------|----------------|----------|----------------|
| A'                                                                               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | CH <sub>3</sub>               | 260 bis 275° Zersetzung /<br>Essigester | 4,10<br>8                                      | 3,68           | 8        | 3,47           | 2,74           | 17,5     | 3,29           |
| A oder A'                                                                        | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | H                               | CH <sub>3</sub>               | 272 bis 278° / i-PrOH                   | 4,43                                           | etwa 3,6       | etwa     | 3,6            | 2,54           | 19       | 3,98           |
| A*                                                                               | α-Pyridyl                       | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | CH <sub>3</sub>               | 158 bis 160° / Benzin                   | 4,80<br>9,5                                    | 3,88           | 8        | 3,30           | 2,65           | 19,5     | 4,20           |
| A                                                                                | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   | n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | 187 bis 189° / Benzin                   | 5,70<br>9                                      | 3,91           | 8        | 3,40           | 2,87           | 19       | 4,11           |
| B                                                                                | dito                            | dito                            | dito                          | 127 bis 130,5° / Benzin                 | 5,45<br>6,5                                    | 3,36           | 10       | 3,66           |                |          | 3,26           |
| A m,m',p-(CH <sub>3</sub> O) <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -<br>** | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> — | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> — | CH <sub>3</sub>               | 263 bis 266,5° / Methanol               | 4,60<br>9,5                                    | 3,98           | 8        | 3,54           | 2,88           | 19,5     | 4,44           |

\* Lösungsmittel: Dimethylsulfoxid-d<sub>6</sub>

\*\* Ar bei Zimmertemperatur nicht frei drehbar.

<sup>2</sup> R. HUISGEN, *Z. Chem.* 8 (1968) 290 und dort zitierte Literatur, vgl. auch I. ZUGRAVESCU, *Revista Chim.* [Bukarest] 21 (1970) 669 und dort zitierte Arbeiten.

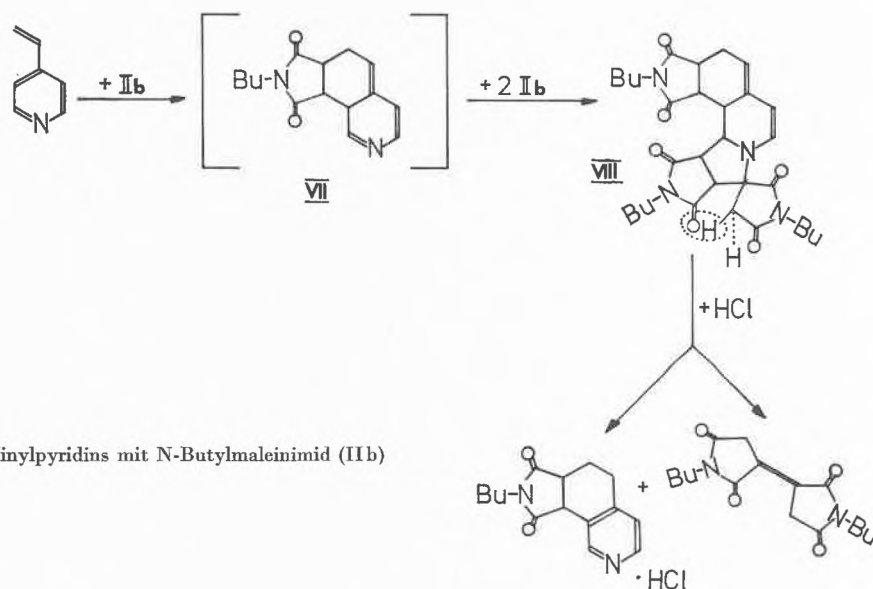
<sup>4</sup> R. HUISGEN, H. SEIDL und I. BRÜNING, *Chem. Ber.* 102 (1969) 1102; A. ECKEL, R. HUISGEN, R. SUSTMANN, G. WALLBILICH, D. GRASHEY und E. SPINDLER, *Chem. Ber.* 100 (1967) 2192.



9 Hz;  $H_{9a}$  3,08 ppm,  $H_{9b}$  2,88 ppm,  $J_{9a9b} = 19$  Hz; N-CH<sub>3</sub> 2,22 ppm.

Die beschriebenen Reaktionen stellen einen neuartigen Typus dipolarer Cycloadditionen dar, den wir als *dipolare Spiro-Bisaddition* bezeichnen möchten.

Solche Reaktionen können anscheinend auch auftreten, wo man sie gar nicht erwarten würde: 4-Vinylpyridin addierte 3 Molekeln Butylmaleinimid, vermutlich über ein Diels-Alder-1:1-Zwischenaddukt VII, zu einem neuartigen 1:3-Spiroaddukt VIII<sup>6</sup>, während 2-Vinylpyridin nur 2 Molekeln, aber nicht spiroid, zu X anlagert\*. Vermutlich entscheidet die Stellung des Stickstoffs in einem Azatrien-System ( $-\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$  in VII bzw.  $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{C}-$  in IX) und vielleicht auch sterische Verhältnisse über die weitere Reaktionsmöglichkeit der Iminogruppe.



1:3-Addition des 4-Vinylpyridins mit N-Butylmaleinimid (IIb)

1:2-Addition des 2-Vinylpyridins mit N-Butylmaleinimid (IIb)

Wir ließen<sup>5</sup> in eine bei 90 bis 95°C gehaltene Mischung aus 11,92 g (100 mM) Ia in 200 ml Fumarsäureäthylester eine auf 70° erwärmte Lösung von 17,32 g (100 mM) N-Phenylmaleinimid in 50 ml Eisessig während 2 Std. zufließen und rührten noch 1 Std. bei 90 bis 95°. Nach Erkalten und Verdünnen mit viel Äther erhielt man das 1:1:1-Addukt VI, 3,4-*trans*-Dicarboäthoxy-6,7-dioxo-2,7-diphenyl-1-methyl-1,7-diazospiro-[4,4]nonan der richtigen Elementaranalyse C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Schmp. 171,5 bis 174° / aus Butanol in 16% der theoretischen Ausbeute; NMR in CDCl<sub>3</sub> (60 MHz):  $\delta H_2$  4,29 ppm (durch Entkopplung bzw. NOE ermittelt),  $H_3$  3,40 ppm,  $H_4$  4,03 ppm,  $J_{23} = J_{34} =$

<sup>5</sup> Schweizer Patentanmeldung der Siegfried AG, Zofingen, eingereicht am 28. Mai 1971; Erfinder: L. ZIRNGIBL.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

L. ZIRNGIBL, TH. WAGNER-JAUREGG, C.W. PARIS, Q. AHMED

Forschungsabteilung der Siegfried AG, CH-4800 Zofingen

und E. PRETSCH

Institut für organische Chemie der ETH Zürich

\* Die Verknüpfung des zweiten IIb in 8-Stellung ist nicht völlig auszuschließen.

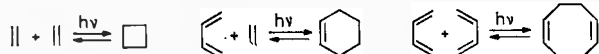
<sup>6</sup> TH. WAGNER-JAUREGG und Q. AHMED, Schweizer Patentanmeldung der Siegfried AG, Zofingen, eingereicht am 11. März 1971.

## Zweistufige Singulett-Photocycloadditionen\*

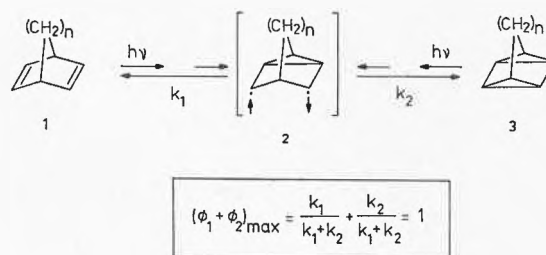
### Summary

The mechanism of cyclovinylogous 2 + 2-, 2 + 4-, and 4 + 4-photoadditions and reversions is discussed with respect to their kinetic and stereochemical behavior. In the 2 + 2-additions the occurrence of short lived singlet photointermediates may be used to explain the apparent inability of **1** ( $n > 2$ ) and various 1,4-cyclohexadienes for intramolecular cyclobutane formation to compete with alternative deactivation processes on the basis of orbital overlap and steric hindrance considerations. Irradiation of all mono- and polycyclic 1,4-cyclohexadienes studied yields as major monomeric products the corresponding aromatics, which are more readily prepared by oxidation with 2-chloro-2-nitropropane. The 2 + 4-photoaddition of maleic anhydride, dimethylmaleate and dimethylfumarate with anthracene is *non stereospecific*, as both diesters yield the same adduct **25b** preferentially. On irradiation **26a**, **26b**, and **25b** (as well as *tritycene*) strongly fluoresce and partly revert to anthracene and olefin. Thus cleavage of **26a** occurs with a quantum yield of 0.022. Less efficient is the fluorescence of the 4 + 4-dimer **28**. Its photocleavage into two mols of anthracene at 269 nm follows a first order rate law with a quantum yield of 0.55. Some spectroscopic (NMR, UV) data for the new compounds are reported as well as corrected fluorescence data of the aromatic esters **13**, **19**, and **21**.

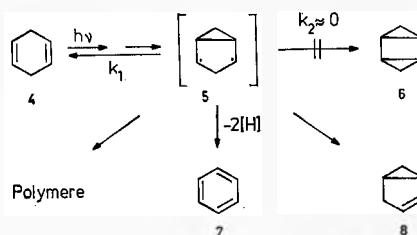
Photochemische  $2\pi \rightleftharpoons 2\sigma$  Reaktionen besitzen präparative<sup>1</sup> und theoretische<sup>2</sup> Bedeutung. Zur Aufklärung ihrer Mechanismen können energetische Daten dienen, jedoch sind diese häufig nur schwer zugänglich oder nicht eindeutig interpretierbar. Es wurde daher ein kinetisches Modell entwickelt<sup>3</sup>, welches ohne Kenntnis solcher Daten auskommt.



Bei der besonders glatt verlaufenden photoreversiblen Quadracyclansynthese  $1 \rightleftharpoons 3$  ( $n = 1$ )<sup>4</sup> ließ sich durch eine Kombination von Messungen der Quanten- und Fluoreszenzausbeuten sowie des Studiums von Substituenten-, Lösungsmittel-, Lösch- und Sensibilisierungseffekten zeigen, daß bei der direkten Lichtanregung ein zweistufiger Singulettmechanismus zutrifft<sup>3</sup>. Dabei beträgt die maximale Summe der Quantenausbeuten von Hin- und Rückreaktion 1. Obwohl die genaue elektronische Konfiguration der thermisch nicht erreichbaren und chemisch nicht abfangbaren Zwischenprodukte **2** derzeit nicht experimentell bestimmt werden kann, läßt sich dieses Ergebnis zur Deutung einiger überraschender Befunde bei der intramolekularen  $2\pi \rightarrow 2\sigma$  Photocycloaddition



heranziehen. So ist bekannt, daß sich in Analogie zur Quadracyclansynthese hochgespannte Prismane (**3**,  $n = 0$ )<sup>5</sup> und die Tetracyclen **3** ( $n = 2$ )<sup>6</sup> herstellen lassen. Die Synthese der weniger gespannten Homologen ( $n > 2$ ) gelingt dagegen offenbar nicht<sup>7</sup>, und ebensowenig lassen sich aus 1,4-Cyclohexadienen photochemisch Bishomocyclobutadiene gewinnen<sup>3,8</sup>. Nach dem nicht konzertierten Mechanismus läßt sich dies auf der Grundlage von Molekülmodellen verstehen, wobei für das Zwischenprodukt die Extremfälle der  $sp^3$ - oder  $sp^2$ -Hybridisierung angenommen werden können. Es zeigt sich, daß mit zunehmender Gliederzahl  $n$  in **2** bei praktisch gleichbleibendem C—C-Abstand die Überlappung der Orbitale immer geringer wird, wodurch das Desaktivierungsverhältnis  $k_2/k_1$  kleiner werden sollte. Für die Fälle geringer Orbitalüberlappung können mit der Dreiringspaltung zu **1** Umlagerungen vom Di- $\pi$ -methan-Typ<sup>7,9</sup> konkurrieren. Ein Grenzfall, bei dem alle 3 Prozesse ( $k_1$ ,  $k_2$  und Umlagerung) konkurrieren, scheint beim Barrelen-System<sup>9</sup> mit einer olefinischen Brücke realisiert zu sein.



\* Vorgetragen auf der Frühjahrs-Versammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 8. Mai 1971 in Lausanne.

<sup>1</sup> W. L. DILLING, *Chem. Rev.* 66 (1966) 373; *ibid.* 69 (1969) 845; A. SCHÖNBERG, G. O. SCHENCK und O. A. NEUMÜLLER, *Preparative Organic Photochemistry*, Springer Verlag, Berlin 1968.

<sup>2</sup> R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN, *Angew. Chem.* 81 (1969) 797.

<sup>3</sup> G. KAUFF, *Angew. Chem.* 83 (1971) 361.

<sup>4</sup> G. KAUFF und H. PRINZBACH, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 956; *Liebigs Ann. Chem.* 725 (1969) 52.

<sup>5</sup> R. CRIEGEE und R. ASKANI, *Angew. Chem.* 78 (1966) 494; W. SCHÄFER, R. CRIEGEE, R. ASKANI und H. GRÜNER, *ibid.* 79 (1967) 54; W. SCHÄFER und H. HELLMANN, *ibid.* 79 (1967) 566; M. G. BARLOW, R. N. HASZELDINE und R. HUBBARD, *Chem. Comm.* 1969, 202.

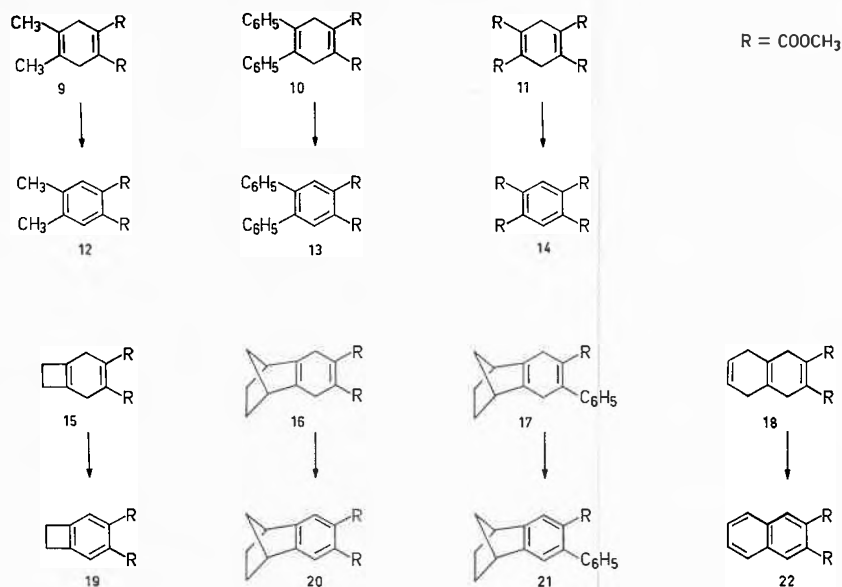
<sup>6</sup> H. PRINZBACH, W. EBERBACH und G. PHILIPPOSIAN, *Angew. Chem.* 80 (1968) 910; S. F. NELSON und J. P. GILLESPIE, *Tetrahedron Letters* 1969, 3259; *ibid.* 1969, 5059; R. S. H. LIU, *ibid.* 1969, 1409.

<sup>7</sup> H. PRINZBACH und G. PHILIPPOSIAN, unveröffentlicht; vgl. M. JONES und L. T. SCOTT, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 150; K. KRAFT und G. KOLTZENBURG, *Tetrahedron Letters* 1967, 4357, 4723.

<sup>8</sup> E. DRUCKREY, M. ARGUELLES und H. PRINZBACH, *Chimia* 20 (1966) 432.

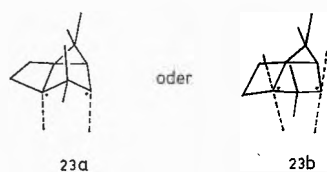
<sup>9</sup> H. E. ZIMMERMAN, R. S. GIVENS und R. M. PAGNI, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 6096; dort Hinweise auf frühere Arbeiten.

<sup>10</sup> E. L. ALLRED und J. S. HINSHAW, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 6885; C. DEBOER und R. BRESLOW, *Tetrahedron Letters* 1967, 1033; N. OBATA und I. MORITANI, *Bull. Chem. Soc. Japan* 39 (1966) 2250; D. SEEBACH, *Angew. Chem.* 77 (1965) 119.



Bei den monozyklischen 1,4-Cyclohexadienen erwartet man konformativ flexible Photozwischenprodukte 5, welche ebenfalls nicht zu den anderweitig zugänglichen Bishomocyclobutadienen 6 desaktivieren können. Statt dessen findet man Aromatisierung<sup>11</sup>, H-Wanderung<sup>8</sup> und vor allem Di- und Polymerisation (bei 10 konkurriert auch die übliche Phenanthrenbildung<sup>3</sup>).

Es war interessant zu prüfen, ob durch Fixierung günstiger Orbitalüberlappung im Zwischenprodukt mittels ankondensierter Ringe unterschiedlicher Größe die Vierringbildung erzwungen werden kann. Die durch Diels-Alder-Addition von Acetylendicarbonsäuredimethylester oder Phenylpropionsäuremethylester an die entsprechenden 1,2-Dimethylen-Verbindungen erhaltenen Derivate 15–18 geben jedoch bei direkter oder sensibilisierter (Aceton, Benzonitril) Lichtanregung in O<sub>2</sub>-freier Lösung (–40° bis +30°) keine Bishomocyclobutadiene, sondern, wie die Monocyclen 9–11, neben Polymeren überwiegend die Aromaten 19–22<sup>11</sup>. Daneben treten laut NMR-Analyse geringe Mengen an Umlagerungsprodukten auf<sup>13</sup>. Offenbar wirkt sich die bei einer Annäherung der radikalischen Zentren wie z. B. in 23 zunächst zunehmende sterische Hinderung der inneren 2,5-H nachteilig auf die Vierringbildung aus<sup>14</sup>, so daß ausschließlich andere Desaktivierungsprozesse eintreten.



Auch bei den cyclovinylogen  $2\pi \rightarrow 2\sigma$  Photoadditionen und ihren Photoreversionen muß ein zweistufiger Singulettmechanismus angenommen werden. Als Beispiele dienen photochemische Diels-Alder-Reaktionen mit Anthracen und dessen photochemische 4+4-Dimerisierung.

Bei der selektiven Belichtung von Anthracen ( $\lambda > 330$  nm) in Gegenwart einer zehnfachen Menge der Dienophile Maleinsäureanhydrid<sup>15</sup>, Maleinsäuredimethylester oder Fumarsäuredimethylester lassen sich neben 13, 65 bzw. 12% 28 die 2+4-Addukte 26a (72%) bzw. 25b (25 sowie 40%) isolieren. Da beide azyklischen Dienophile nur geringe Mengen des weniger günstigen *cis*-Derivats 26b liefern (25b/26b  $\approx$  98/2) sollte die Reaktion über ein Zwischenprodukt 24b verlaufen, bei welchem Rotation um die ursprüngliche C–C-Doppelbindung möglich ist. Hierfür spricht auch die – allerdings wenig einheitliche – Photoisomerisierung von 26b zu 25b (253,7 nm, NMR-Nachweis). Bei der direkten Belichtung von 26b und 25b tritt zudem eine Spaltung in Anthracen und Olefin auf. Letzteres isomerisiert unter der Einwirkung des kurzwelligeren Lichts vorwiegend zu Maleinsäuredimethylester. Wegen der intensiven Absorption der Spaltprodukte und weiterer Nebenreaktionen konnten diese Umwandlungen nicht kinetisch untersucht werden, jedoch verläuft die einheitlichere 2+4-Photocycloreversion von 26a bei 270 nm in entgastem Acetonitril mit einer Anfangsquantenausbeute von 0,022 (siehe unten). Auch die bei der Maleinsäuredimethylester-Addition ( $\lambda > 330$  nm) in geringem Umfang (8%) auftretende sensibilisierte Isomerisierung zu Fumarsäuredimethyl-

<sup>11</sup> Zur Gewinnung der Aromaten aus den 1,4-Cyclohexadienen ist deren quantitative radikalische Oxidation mit 2-Chlor-2-nitropropan (vgl. *loc. cit.*<sup>12</sup> und exp. Teil) bequemer.

<sup>12</sup> G. KAUPP, *Chem. Ber.* 103 (1970) 990.

<sup>13</sup> Bei der Belichtung von 9 wurde gaschromatographisch ein Umlagerungsprodukt 8 isoliert und charakterisiert<sup>8</sup>.

<sup>14</sup> Unter diesen Bedingungen dürfte für die Vierringbildung eine, wegen geringer Lebensdauer nicht erreichbare, thermische Aktivierung notwendig sein.

<sup>15</sup> Bei 1000–40000fachem Reagenzüberschuß verläuft diese Reaktion mit einer Quantenausbeute von 0,026: J. P. SIMONS, *Trans. Faraday Soc.* 56 (1960) 391.



tenausbeute von 0,55. Bei Sauerstoffsättigung wird die Quantenausbeute praktisch nicht verändert ( $\phi = 0,53$ ), wodurch wiederum ein Ablauf ohne vorübergehende Multiplizitätsänderung gesichert sein dürfte.

Obwohl die kinetischen Daten und die Fluoreszenzparameter<sup>21</sup> in diesem bimolekularen Fall wegen des Auftretens eines fluoreszierenden Anthracenexcimeren<sup>21</sup> als Zwischenprodukt keine eindeutige Entscheidung zwischen einer gleichzeitig oder nacheinander stattfindenden Bildung bzw. Lösung der 9-9'- und 10-10'- $\sigma$ -Bindungen zulässt, ist ein weiteres Zwischenprodukt vom Typ 27 wahrscheinlich, welches während der Dauer einer begrenzten Zahl von Schwingungsrelaxationen entweder dissoziiert oder die zweite  $\sigma$ -Bindung zu 28 schließt. Hierfür sprechen die beträchtlichen geometrischen Veränderungen bei diesen Prozessen (vgl. *loc. cit.*<sup>19</sup>) die geringe Dauer molekularer Schwingungsvorgänge ( $10^{-13}$  bis  $10^{-14}$  sec<sup>22</sup>) sowie die Analogie zu den niedrigeren cyclovinylgen Fällen.

Zusätzliche Informationen erwarten wir von intramolekularen Modellen, wie etwa Tetrabenzo[2,2]paracyclophan<sup>23</sup>.

## Beschreibung der neuen Substanzen und der Bestrahlungsbedingungen

### 1,2-Dimethoxycarbonyl-4,5-dimethylbenzol 12:

- a) 224 mg (1 mMol) 9<sup>8</sup> [Smp. 76°; NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6,25 (s, 6); 7,1 (br. s, 4); 8,35 (s, 6)] werden in 50 ccm Acetonitril bei 20° 10 Stunden mit dem Licht des Quecksilberniederdruckbrenners (Hanau TNK 6/20, etwa  $4 \cdot 10^{21}$  Quanten/Stunde) unter Reinststickstoff bestrahlt. Nach Chromatographie (SiO<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) erhält man 67 mg (30%) 12.
- b) 800 mg (3,6 mMol) 9 in 50 ccm 1-molarer methanol. Natriummethylatlösung werden mit 4 ccm 2-Chlor-2-nitropropan eine Stunde rückfließend erhitzt (N<sub>2</sub>). Nach Ansäuern mit HCl, Zerstörung des Säureüberschusses mit Diazomethan und Ausäthern erhält man 760 mg (95%) 12. Smp. 56° (CH<sub>3</sub>OH).  
NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  2,5 (s, 2); 6,1 (s, 6); 2,3 (s, 6).  
C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (222,2): ber. C 64,85, H 6,33; gef. C 64,58, H 6,09%.

### 1,2-Dimethoxycarbonyl-4,5-diphenylcyclohexadien-(1,4) 10:

2,1 g (10 mMol) 2,3-Diphenylbutadien<sup>24</sup> werden mit 2,85 g (20 mMol) Acetylendicarbonsäuredimethylester versetzt und 12 Stunden auf 75° erhitzt. Danach wird überschüssiges Reagens im Vakuum abdestilliert und der Rückstand umkristallisiert. Ausbeute 90%, Smp. 135° (CH<sub>3</sub>OH).

UV (CH<sub>3</sub>CN):  $\lambda_{\max}$  [nm( $\epsilon$ )] 222(18 000), 277 sh (3000); 310 sh (300).

NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  2,7–3,15 (m, 10); 6,2 (s, 6); 6,5 (s, 4).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (348,4): ber. C 75,83, H 5,79; gef. C 75,63, H 5,77%.

Durch Bestrahlung geht 10 mit 62%<sup>3</sup> durch 2-Chlor-2-nitropropan-Oxidation mit 98% in 13<sup>24</sup> [NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,2 (s, 2) 2,7–2,85

(m, 10); 6,05 (s, 6); Fluoreszenz (Cyclohexan)  $\lambda_{\max}$  380 nm] über.

### 1,2,4,5-Tetramethoxycarbonylcyclohexadien-(1,4) 11:

11 ist entsprechend 10 aus 2,3-Dimethoxycarbonylbutadien<sup>25</sup> und Acetylendicarbonsäuredimethylester in 94% Ausbeute erhältlich. Smp. 132° (CH<sub>3</sub>OH).

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6,2 (s, 12); 6,65 (s, 4).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (312,3): ber. C 53,84, H 5,16; gef. C 53,58, H 4,95%.

Durch achtstündige Belichtung wie bei 9 erhält man 30%, durch 2-Chlor-2-nitropropan-Oxidation 100% 14<sup>26</sup> [NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,0 (s, 2); 6,05 (s, 12)].

### 3,4-Dimethoxycarbonyl-bicyclo[4,2,0]octadien-(1[6],3) 15:

400 mg (5 mMol) 1,2-Dimethylencyclobutan<sup>27</sup> und 1,4 g (10 mMol) Acetylendicarbonsäuredimethylester werden fünf Stunden unter N<sub>2</sub> rückfließend erhitzt und wie 10 aufgearbeitet. (Ausbeute etwa 80%). Smp. 75–80° (Heptan).

(Die Substanz enthielt etwa 3% 19).

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6,2 (s, 6); 7,0–7,15 (m, 4); 7,35–7,5 (m, 4).

### 3,4-Dimethoxycarbonyl-bicyclo[4,2,0]octatrien-(1[6],2,4) 19:

Durch sechzehnstündige Bestrahlung von 15 (entsprechend 9) werden 35%, durch 2-Chlor-2-nitropropan-Oxidation 97% 19 erhalten. Smp. 70° (CH<sub>3</sub>OH).

UV (CH<sub>3</sub>CN): 208 (34 500); 237 (7400); 274 sh (1000); 285 sh (630).

Fluoreszenz (CH<sub>3</sub>CN): 326, 342 sh.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,65 (s, 2); 6,1 (s, 6); 6,75 (s, 4).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (220,2): ber. C 65,45, H 5,49; gef. C 65,33, H 5,52%.

### 4,5-Dimethoxycarbonyl-tricyclo[6,2,1,0<sup>2,7</sup>]undecatrien-(2[7],3,5) 20:

Durch zehnstündige Belichtung von 16<sup>28</sup> [NMR (CDCl<sub>3</sub>): 6,2 (s, 6); 6,95 (AB,  $\nu_2 - \nu_3 = 1,5$  Hz, 4); 7,2–7,35 (m, 2); 8,1–9,1 (m, 6)] bzw. 2-Chlor-2-nitropropan-Oxidation entsprechend 9 werden 20 bzw. 100% 20 als farbloses Öl erhalten, welches durch Kurzwegdestillation (Badtemperatur 100°,  $5 \cdot 10^{-4}$  Torr) vom Lösungsmittel befreit wird.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,5 (s, 2); 6,1 (s, 6); 6,5–6,65 (m, 2); 7,8–9,1 (m, 6).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (260,3): ber. C 69,21, H 6,20; gef. C 69,41, H 6,31%.

### 4-Methoxycarbonyl-5-phenyl-tricyclo[6,2,1,0<sup>2,7</sup>]undecadien-(2[7],4) 17:

1,8 g (15 mMol) 2,3-Dimethylenbicyclo[2,2,1]heptan<sup>28</sup> und 2,25 g (15 mMol) Phenylpropionsäuremethylester werden unter N<sub>2</sub> 100 Stunden auf 102° erhitzt. Die nicht völlig umgesetzten Reagenzien werden durch fraktionierte Kurzwegdestillation (Badtemperatur bis 180°,  $10^{-3}$  Torr) von 3,35 g (80%) eines farblosen Öls (Gehalt an 21: 1–2%) abgetrennt.

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,55–3,0 (m, 5); 6,6 (s, 3); 6,8–7,05 (m, 4); 7,15–7,35 (m, 2); 8,0–9,3 (m, 6).

### 4-Methoxycarbonyl-5-phenyl-tricyclo[6,2,1,0<sup>2,7</sup>]undecatrien-(2[7],3,5) 21:

Durch Belichtung einer  $4 \cdot 10^{-2}$ -molaren Acetonitrillösung (Quecksilberhochdruckbrenner Hanau Q-81, Pyrexfilter) von 17

<sup>21</sup> Übersicht: J. B. BIRKS, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Interscience, New York 1970.

<sup>22</sup> Vgl. z. B. H. A. STAAB, *Einführung in die theoretische organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 239 ff.

<sup>23</sup> J. H. GOLDEN, *J. Chem. Soc.* 1961, 3741.

<sup>24</sup> K. ALDER und J. HAYDN, *Liebigs Ann. Chem.* 570 (1950) 201.

<sup>25</sup> A. L. BARNEY und H. B. STEVENSON, *U.S. Pat.* 2870 196 (1959); *Chem. Abstr.* 53 (1959) P 11 237 f.

<sup>26</sup> F. FEIST, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 44 (1911) 135.

<sup>27</sup> A. T. BLOMQUIST und J. A. VERDOL, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 109.

<sup>28</sup> K. ALDER und A. GRELL, *Chem. Ber.* 89 (1956) 2198; dort weitere Hinweise.

(N<sub>2</sub>, 20°) erhält man 88%, durch 2-Chlor-2-nitropropan-Oxidation 100% farblose Kristalle.

Smp. 84° (CH<sub>3</sub>OH und Vakuumsublimation).

UV (CH<sub>3</sub>CN): 209 (33500), 223sh (26500). 251sh (10500), 288sh (2200).

Fluoreszenz: 371 nm in CH<sub>3</sub>CN; 358 nm in Cyclohexan (Fluoreszenzausbeute: 0,003).

NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2,35 (s, 1); 2,65 (br.s, 5); 2,8 (s, 1); 6,4 (s, 3); 6,5–6,7 (m, 2); 7,85–9,1 (m, 6).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (278,4): ber. C 81,99, H 6,52; gef. C 81,85, H 6,50%.

#### 2,3-Dimethoxycarbonyl-1,4,5,8-tetrahydronaphthalin 18:

2,1 g (20 mMol) 4,5-Dimethylcyclohexen-(1)<sup>29</sup> in 20 ccm CCl<sub>4</sub> werden unter N<sub>2</sub> mit 3,6 g (25 mMol) Acetylendicarbonsäuredimethylester versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion läßt man über Nacht stehen, dampft das Lösungsmittel im Vakuum ab und bringt das farblose Öl in *n*-Heptan zur Kristallisation (Ausbeute quantitativ). Smp. 86°.

NMR (CCl<sub>4</sub>): 4,3–4,35 (m, 2); 6,1 (s, 6); 7,1–7,25 (m, 4); 7,4–7,55 (m, 4).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (248,3): ber. C 67,73, H 6,50; gef. C 67,63, H 6,44%.

18 liefert bei der fünfstündigen Belichtung entsprechend 9 25%, bei der 2-Chlor-2-nitropropan-Oxidation 95% 2,3-Dimethoxycarbonylnaphthalin 22<sup>30</sup> [NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1,8 (s, 2); 1,95–2,5 (AA'BB', 4); 6,05 (s, 6)].

<sup>29</sup> W. J. BAILEY und J. ROSENBERG, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 73.

<sup>30</sup> D. N. BURDGE und N. L. ALLPHIN, *J. Chem. Eng. Data* 8 (1963) 457.

#### Anthracenphotoadditionen:

2 · 10<sup>-3</sup> molare Lösungen von Anthracen in Benzol werden bei 20–25° unter Durchleiten von N<sub>2</sub> in Gegenwart der Dienophile (2 · 10<sup>-2</sup> molar) mit dem gefilterten Licht [1 cm 0,8 molare Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung; λ > 330 nm] eines Hanovia-450-Watt-Quecksilberhochdruckbrenners während einer Stunde belichtet. [Unter diesen Bedingungen ist keine Isomerisierung von Fumarsäuredimethylester zu Maleinsäuredimethylester nachweisbar (NMR).] Man dampft zur Trockne, sublimiert oder destilliert überschüssiges Olefin im Vakuum ab, extrahiert den Rückstand mit Methylenchlorid und sublimiert 26a (140°, 5 · 10<sup>-4</sup> Torr) bzw. chromatographiert 25b (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Der Extraktionsrückstand besteht aus reinem 28.

Zur präparativen Gewinnung der Addukte (z. B. 26a) ist die weniger selektive Arbeitsweise bei Pyrexfilterung mit etwas verminderter Ausbeute bequemer:

3,6 g (20 mMol) Anthracen und 20 g Maleinsäureanhydrid in 500 ccm Benzol werden mit der Hanovia-Lampe durch einen wassergekühlten Pyrexstutzen 12 Stunden belichtet. Man filtriert 4 g farblores Festprodukt ab, arbeitet die Mutterlauge wie oben auf und erhält nach Sublimation 3,1 g (55%) 26a (Smp. 259°).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

GERD KAUPP

Chemisches Laboratorium der Universität  
D-78 Freiburg i. Br., Albertstraße 21

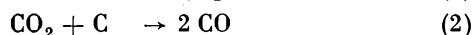
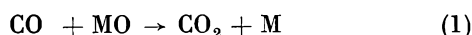
## Etude d'un amplificateur moléculaire monotherme à charbon et oxyde d'étain\*

### Summary

The properties of a molecular amplifier based on the system C + SnO<sub>2</sub> have been studied in a single oven followed by a column for separating CO and CO<sub>2</sub> by v.p.c. Amplification factors are 1,78 per amplifier element at 970°C instead of the theoretical value 2, and 2,83 instead of 4 with two elements. The importance of temperature, grain diameter, mean life time and of the regeneration processes is discussed.

### 1. Introduction

Bien que le principe des amplificateurs moléculaires soit connu depuis longtemps<sup>1</sup>, leur réalisation pratique se heurte à de sérieuses difficultés. Le montage de MARTIN *et al.*<sup>2</sup>, en particulier, se base sur les réactions (1) et (2), où le métal M utilisé est Cu.



Il se réalise à l'aide de deux fours, l'un à 980°C pour la réaction (2), et l'autre à 670°C pour la réaction (1). Le facteur d'amplification en CO obtenu par MARTIN *et al.*<sup>2</sup>

est de l'ordre de 1,9 ± 0,1, mais le montage adopté présente les inconvénients que les pics ont un traînage considérable, que CO<sub>2</sub> résiduel n'est pas dosé mais absorbé dans NaOH, et que le tube de réaction choisi, en acier inox, n'est pas à l'abri d'une réaction avec le gaz à 980°C.

Le présent mémoire est consacré à l'étude d'un amplificateur à un seul four, suivi d'une colonne chromatographique qui permette de séparer CO de CO<sub>2</sub>, afin de les doser indépendamment. Comme les réactions (1) et (2) devront s'effectuer à la même température (T > 900°C), il faut renoncer à CuO comme agent oxydant de (1). L'oxyde MO à utiliser doit avoir une enthalpie libre de formation aussi négative que possible (pour que la pression de dissociation de O<sub>2</sub> soit minimum) mais néanmoins pas aussi négative que la variation d'enthalpie libre de la réaction (1). Les seuls oxydes non fusibles entrant en considération sont Cu<sub>2</sub>O, MnO, CoO, et SnO<sub>2</sub>. SnO<sub>2</sub> seul a été retenu car il n'attaque pas la silice et il est facile à régénérer après réduction.

### 2. Partie expérimentale

Le four est un tube de sillimanite de 47 cm de long et 4 cm de diamètre entouré d'un corps de chauffe de nichrome consommant 600 W pour se maintenir à 900°C. Le four chauffe de un à quatre tubes de silice de 8 mm de diamètre destinés à contenir

\* Présenté à l'assemblée de printemps de la Société Suisse de Chimie, le 8 mai 1971 à Lausanne.

<sup>1</sup> W. SCHÖNINGER, *Microchem. J.* 11 (1966) 469.

<sup>2</sup> A. J. P. MARTIN, R. P. W. SCOTT et T. WILKINS, *Chromatographia* 2 (1969) 85.



le charbon actif et  $\text{SnO}_2$ . Le charbon utilisé a été calciné sous azote, après avoir été concassé et tamisé entre 250 et 450  $\mu$ .

Le gaz porteur (He) traverse successivement la première voie du catarrhomètre, puis l'injecteur de CO ou de  $\text{CO}_2$ , le tube de silice du four, la colonne chromatographique, et la deuxième voie du catarrhomètre. La colonne chromatographique est un tube de verre de 2,35 m rempli de Porapak R et maintenu à 50°C. Les temps de rétention de CO et  $\text{CO}_2$  sont respectivement de 16,6 et 23,4 min, avec un débit d'hélium de 40 ml/min. Le signal issu du catarrhomètre est enregistré sur un enregistreur graphique et intégré électroniquement. Le volume de gaz injecté peut varier de 0,1 à 1 ml.

Un élément d'amplification type est formé de 2 cm de charbon ( $\varnothing$  300  $\mu$ ), suivi de 2 cm de kieselgur ( $\varnothing$  150  $\mu$ ) puis de 2 cm de  $\text{SnO}_2$  ( $\varnothing$  100  $\mu$ ) dans le même tube de silice. La capacité de réduction de  $\text{SnO}_2$  dépend de sa finesse de grain : 1 gramme de  $\text{SnO}_2$  peut oxyder respectivement 4 ml et 10 ml de CO avant de se colorer en surface, si l'on prend des grains de 300  $\mu$  et 100  $\mu$  de diamètre. La durée de vie d'un élément type est limitée par les impuretés ( $\text{O}_2$ ) qui forment du CO sur le charbon à haute température et limitent la durée de vie de  $\text{SnO}_2$  à un maximum de 20 heures environ en l'absence de tout gaz injecté. Le  $\text{SnO}_2$  devenu gris superficiellement peut facilement être régénéré par chauffage au chalumeau de la seule portion du tube qui le contient, dans un courant d'oxygène.

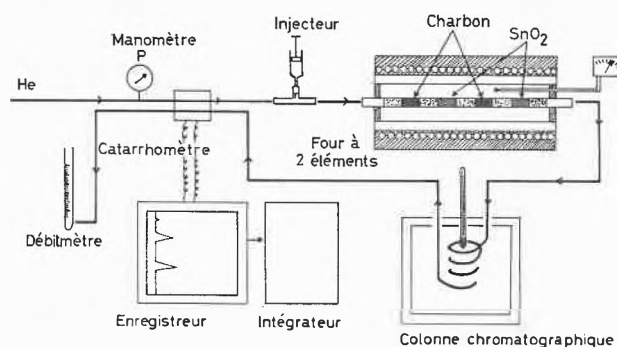


Fig. 1. Amplificateur moléculaire à un seul four. Schéma du dispositif expérimental utilisé

### 3. Résultats

Les cinq séries d'essais suivants ont été effectués à des températures voisines de 900°C : étude de la réduction de  $\text{CO}_2$  sur C seul, puis de l'oxydation de CO sur  $\text{SnO}_2$ , puis étude des deux types d'éléments  $\text{SnO}_2$  suivi de C, et de C suivi de  $\text{SnO}_2$ , et enfin étude du couplage de deux éléments. Les résultats sont consignés dans le tableau 1, pour une injection de 0,3 ml de gaz, et un débit d'hélium de 36 ml/min. Les résultats tabulés montrent que l'oxy-

Tableau 1. Analyse du CO et du  $\text{CO}_2$  sortant du four

| Réactif solide                                      | Injection     | $m_{\text{CO}}^a$ | $m_{\text{CO}_2}^a$ | $T(^{\circ}\text{C})$ | $P(\text{atm})$ |
|-----------------------------------------------------|---------------|-------------------|---------------------|-----------------------|-----------------|
| C                                                   | CO            | 1                 | 0                   | 920                   | 1,6             |
| C                                                   | $\text{CO}_2$ | 1,78              | 0,11                | 920                   | 1,6             |
| C                                                   | $\text{CO}_2$ | 1,92              | 0,04                | 970                   | 1,6             |
| $\text{SnO}_2$                                      | $\text{CO}_2$ | 0                 | 1                   | 890                   | 1,5             |
| $\text{SnO}_2$                                      | CO            | 0,02              | 0,98                | 890                   | 1,5             |
| $\text{SnO}_2$                                      | CO            | 0                 | 1                   | 950                   | 1,5             |
| $\text{SnO}_2 + \text{C}$                           | CO            | 1,89              | < 0,05              | 970                   | 1,6             |
| $\text{C} + \text{SnO}_2$                           | CO            | 0                 | 1                   | 900                   | 1,6             |
| $\text{C} + \text{SnO}_2$                           | $\text{CO}_2$ | 0                 | 1,74                | 900                   | 1,6             |
| $\text{C} + \text{SnO}_2$                           | $\text{CO}_2$ | 0                 | 1,78                | 970                   | 1,6             |
| $\text{SnO}_2 + \text{C} + \text{SnO}_2 + \text{C}$ | CO            | 2,83              | < 0,05              | 970                   | 1,8             |

<sup>a</sup>  $m_{\text{CO}}$  et  $m_{\text{CO}_2}$  représentent les résultats de l'intégration des pics de CO et de  $\text{CO}_2$ ; leur valeur numérique exprime le rapport du nombre de moles de CO ou  $\text{CO}_2$  sortant de la colonne sur celui du gaz injecté.

dation de CO sur  $\text{SnO}_2$  est quantitative au-dessus de 900°C, mais que la réduction de  $\text{CO}_2$  sur C n'est jamais complète même à 970°C. D'autres essais ont été effectués à  $T > 1000^{\circ}\text{C}$ , où la conversion de  $\text{CO}_2$  en CO sur C dépasse le rendement de 99% à 1050°C, mais à cette température, la pression de dissociation de  $\text{O}_2$  de  $\text{SnO}_2$  devient trop élevée, ce qui abrège la durée de vie moyenne de l'élément. Contrairement à ce qu'observe MARTIN *et al.*<sup>2</sup>, le rendement de la réaction (2) ne décroît pas à  $T > 1000^{\circ}\text{C}$ , mais il reste au contraire supérieur à 0,99 jusqu'à 1170°C, température maximum que nous ayons atteinte.

A la température optimale de 970°C, le rendement de conversion d'un élément  $\text{C} + \text{SnO}_2$  est de 1,78 au lieu de 2 théoriquement. Avec deux éléments couplés, on obtient 2,83 soit  $(1,68)^2$ . Deux éléments en série se comportent donc bien comme deux amplificateurs moléculaires en série, mais avec un gain assez modeste par rapport à la valeur théorique de 4. Il semble néanmoins que rien n'empêche une juxtaposition de davantage d'éléments en série, car les pics mesurés par chromatographie montrent une traînée remarquablement peu prononcée.

M. COSANDEY et E. FORTE

Institut de Chimie Physique  
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

## Conformation in Solution of Some Oligomeric Peptides Derived from L-Isoleucine\*

### Introduction

Since it possesses a branching on the  $\beta$ -carbon atom, L-isoleucine has been classified<sup>1</sup> as a non- $\alpha$ -helix forming amino acid. In fact, poly-L-isoleucine has been shown by different authors<sup>2</sup> to adopt in the solid state a  $\beta$ -structure; however, because of its extremely low solubility, no solution studies on this polymer have been carried out up to now.

In order to get some clues as to which conformation(s) long sequences of L-isoleucine residues might assume in solution, we have investigated optical activity, UV absorption and CD in TFE<sup>3</sup> solution of the first six members of the homologous series with the general formula Boc-Ile<sub>n</sub>-OMe ( $n$  between 1 and 6 inclusively)<sup>4</sup>, and the optical activity in TFA solution of the corresponding trifluoroacetic acid salts, TFA · H-Ile<sub>n</sub>-OMe. In this communication we report and discuss the results obtained.

### Experimental

The synthesis of the oligomers was carried out in a stepwise fashion by conventional techniques. The details of the preparation and purification of these oligomers will be given elsewhere.

All solutions were prepared at room temperature. The solutions of the trifluoroacetic acid salts were obtained by dissolving the Boc-protected compounds in pure TFA.

The concentration of the solutions was evaluated using as the volume the value calculated on the basis of their weight and the density of the solvent employed.

The optical activity, UV absorption and CD results are reported in terms of residue molar quantities,  $[m]$ ,  $\epsilon_{\text{res}}$  and  $[\theta]$  respectively. These were calculated by dividing the corresponding molar quantities by the number of L-isoleucine residues present in the molecules of the compounds investigated.

### Results and discussion

The rotatory power in TFE solution of the first five members of the Boc-protected homologous series proved to be independent of the concentration in the investigated range from 0.025 g/100 ml to 0.200 g/100 ml. Except

for Boc-Ile-OMe only minor variations could be observed for the rotatory power of these compounds when the temperature was raised from 25°C to 55°C (Table 1). The residue molar rotation at 436 nm becomes increasingly more negative as the number of residues increases from 1 to 4, remaining then practically constant in the transition from the tetra- to the pentapeptide. A similar negative increase of the residue molar rotation by lengthening of the oligopeptide chain was observed also for the trifluoroacetic acid salts in the random coil forming solvent TFA, but here the trend continues beyond the tetrapeptide<sup>5</sup> (Table 1). The residue molar rotation of the L-isoleucine oligomers in TFA apparently tends to a limiting value which very likely corresponds to the molar rotation of L-isoleucine residues belonging to an infinitely long chain in the random coil conformation. The data of Table 1 suggest that this limiting value should not be very different from the residue molar rotation of the Boc-protected tetra- and pentapeptide in TFE.

The above results seem to indicate that the lower Boc-protected oligomers ( $n < 6$ ) are present in an unordered conformation in TFE. The CD results (Table 1) are consistent with this interpretation. In fact, the CD spectra of the tri-, tetra- and pentapeptide showed a negative dichroic band at 198 nm, and a negative band centered

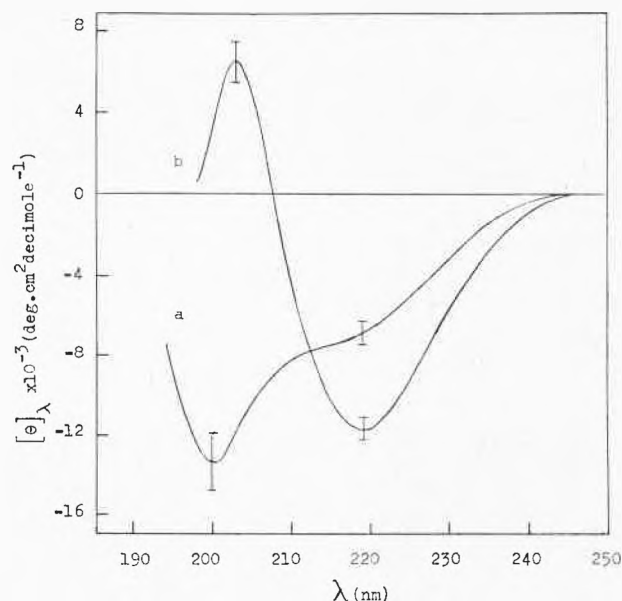


Fig. 1. Circular dichroism of Boc-Ile<sub>6</sub>-OMe in TFE at two different concentrations (curve a: 0.030 g/100 ml; curve b: 0.059 g/100 ml)

\* Received May 26, 1971.

<sup>1</sup> E. R. BLOUT, in *Polyamino Acids, Polypeptides and Proteins* (M. A. STAHLMAN, ed), University of Wisconsin Press, Madison 1962, p. 275.

<sup>2</sup> a) W. T. ASTBURY, C. E. DALGLIESH, C. E. DARMON and G. B. B. M. SUTHERLAND, *Nature* 162 (1948) 596; b) C. DE LOZÉ, G. D. FASMAN and E. R. BLOUT, quoted in E. R. BLOUT, footnote 1; c) E. R. BLOUT and E. SHECHTER, *Biopolymers* 1 (1963) 565.

<sup>3</sup> The following abbreviations are used: TFE stands for 2,2,2-trifluoroethanol; TFA for trifluoroacetic acid; Boc for *t*-butoxy-carbonyl; Ile for L-isoleucyl and OMe for methyl ester.

<sup>4</sup> While this manuscript was in preparation, we found the summaries of two communications presented at a recent regional meeting of the Italian Chemical Society, which concern a similar investigation in solution on this same homologous series of Boc-protected oligomers of L-isoleucine, but with  $n$  extending to 8 [C. TONIOLO, *Chim. e Ind.* 52 (1970) 1039].

<sup>5</sup> A similar effect of the molecular size has been noticed by M. GOODMAN, E. E. SCHMITT and D. A. YPHANTIS [*J. Amer. Chem. Soc.* 84, (1962) 1288] in the case of the oligomers of  $\gamma$ -methyl-L-glutamate in an other random coil forming solvent, i.e. dichloroacetic acid.

Table 1. Physical properties in solution of the Boc-protected compounds of the series Boc-Ile<sub>n</sub>-OMe with *n* between 1 and 6 inclusively, and of the corresponding trifluoroacetic acid salts

| <i>n</i> | Concentration<br>g/100 ml <sup>a</sup> | Boc-Ile <sub>n</sub> -OMe (in TFE) |                         |                                   |                  | TFA · H-Ile <sub>n</sub> -OMe<br>(in TFA) |                |                |
|----------|----------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------|------------------|-------------------------------------------|----------------|----------------|
|          |                                        | UV                                 |                         | CD                                | $[\eta]_{436}^c$ | $[\eta]_{436}^c$                          |                | 55°C           |
|          |                                        | $\lambda_{\max}$ , nm              | $\epsilon_{\text{res}}$ |                                   |                  | 25°C                                      | 55°C           |                |
| 1        | <i>d</i>                               | < 188                              | <i>e</i>                | <i>e</i>                          | — 35.5           | — 55.8                                    | + 152          | + 123          |
| 2        | <i>d</i>                               | < 188                              | <i>e</i>                | 223 (—); 211 (c-o); 199 (+)       | — 149            | — 158                                     | + 112          | + 80           |
| 3        | <i>d</i>                               | 188                                | 6150                    | 219 (—); 198 (—)                  | — 226            | — 235                                     | — 26.5         | — 43.9         |
| 4        | <i>d</i>                               | 189                                | 6350                    | 218 (—); 198 (—)                  | — 261            | — 268                                     | — 112          | — 125          |
| 5        | <i>d</i>                               | 190                                | 6330                    | 213–218 (—) sh; 198 (—)           | — 259            | — 264                                     | — 173          | — 185          |
| 6        | $2.97 \times 10^{-2} f$                | 190 <i>g</i>                       | 6320 <i>g</i>           | 212–218 (—) sh; 199.5 (—)         | — 260            | — 270                                     | — 208 <i>h</i> | — 220 <i>h</i> |
|          | $4.39 \times 10^{-2} f$                | <i>e</i>                           | <i>e</i>                | <i>e</i>                          | — 220            | — 271                                     | <i>e</i>       | <i>e</i>       |
|          | $5.95 \times 10^{-2} f$                | 195                                | 7330                    | 218.5 (—); 207.5 (c-o); 202.5 (+) | — 149            | — 262                                     | — 208 <i>i</i> | — 220 <i>i</i> |

<sup>a</sup> The concentrations given for the solutions of the trifluoroacetic salts are based on the weight of the Boc-protected compound used for their preparation.

<sup>b</sup> Abbreviations used: c-o crossover point; sh, shoulder.

<sup>c</sup> Largest uncertainty in the reported values:  $\pm 5\%$ .

<sup>d</sup> Between  $2.5 \times 10^{-2}$  g/100 ml and  $20 \times 10^{-2}$  g/100 ml.

<sup>e</sup> Not determined.

<sup>f</sup> Unless otherwise indicated. At 25°C.

<sup>g</sup> Concentration at 25°C,  $3.08 \times 10^{-2}$  g/100 ml.

<sup>h</sup> Concentration at 25°C,  $3.12 \times 10^{-2}$  g/100 ml.

<sup>i</sup> Concentration at 25°C,  $6.43 \times 10^{-2}$  g/100 ml.

near 200 nm is characteristic of the CD spectrum of randomly coiled polypeptide chains. The CD spectrum of the dipeptide was rather different, but here the end-groups may play a predominant role.

The residue molar rotation of the hexapeptide in TFE solution at 25°C was found to be concentration-dependent, becoming less negative as the concentration increased (Table 1). The CD and the UV absorption spectrum of this oligomer in TFE at 25°C were also found to be dependent on concentration. At a concentration of 0.030 g/100 ml the CD curve (*a*, Fig. 1) resembled that of the pentapeptide; when run at a concentration of 0.059 g/100 ml the CD spectrum (*b*, Fig. 1) had instead different features with a negative extremum at 218.5 nm, a crossover point at 207.5 nm, and a positive extremum at 202.5 nm. Correspondingly, when the concentration was changed from 0.030 g/100 ml to 0.059 g/100 ml, the maximum in the UV absorption spectrum shifted from 190 nm—the position observed also for the pentapeptide—to 195 nm, and the residue molar absorptivity at the maximum wavelength rose from 6320 to 7330 (Table 1).

The CD and UV data obtained at the highest concentration are highly suggestive of a  $\beta$ -structure, and this structure, in consideration of the observed concentration-dependence, should be of the intermolecular type. It seems therefore that, whereas at sufficiently low concentrations the hexapeptide, like the lower oligomers, is present in TFE solution in an unordered conformation, in relatively concentrated solutions it exists in form of  $\beta$ -structured aggregates. It is relevant to mention that an indication of a  $\beta$ -structure was found for the hexapeptide also in the solid state. In fact, the amide I and II bands in the IR spectrum of the hexapeptide (KBr pellets) were at the position—approximately 1630 cm<sup>-1</sup> and 1530 cm<sup>-1</sup> respectively—expected for this structure. An

additional small band was present at 1688 cm<sup>-1</sup> suggesting this structure being antiparallel.

By raising the temperature of TFE solutions of concentration higher than 0.030 g/100 ml, the residue molar rotation of the hexapeptide was found to become gradually more negative, reaching at 45 to 55°C the value observed for solutions of lower concentration, and for the tetra- and pentapeptide (Table 1). The most likely explanation of this behaviour is that the increase of temperature causes the dissociation of the aggregates and that the dissociated hexapeptide molecules assume an unordered conformation. It is worth noting that by cooling the solutions from 55°C to 25°C the optical activity did not change noticeably, only slow variations being observed by long standing at room temperature<sup>6</sup>.

## Conclusions

This investigation has shown that Boc-Ile<sub>6</sub>-OMe behaves in TFE solution differently from the Boc-protected oligopeptides with five or less L-isoleucine residues. In fact, the results obtained indicate that whereas the latter are present in TFE solution, in the investigated range of concentrations and temperatures, in an unordered conformation, the Boc-protected hexapeptide can exist in the same solvent, at sufficiently high concentrations, in an associated  $\beta$ -structured form. It seems quite likely that a  $\beta$ -structure would be assumed also by longer L-isoleucine chains if they could be dissolved in a suitable non random coil enforcing solvent. However, the possibility of other ordered conformations should not be ruled out. In order to investigate further

<sup>6</sup> Investigations are in progress to clarify the reasons of this behaviour.

the conformation in solution of oligomers of L-isoleucine, we are at the present trying to render these compounds more soluble in both polar and nonpolar solvents by attaching to them, on both ends, suitable hydrophylic and respectively hydrophobic blocks. An analogous approach has been advantageously used by SCHERAGA and coworkers<sup>7,8,9</sup> for their investigations on nonpolar polyamino acids in water.

We thank Professor P. PINO for his suggestions and his helpful criticism.

This study has been supported in part by a research grant from the "Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung".

URS WIDMER and GIAN PAOLO LORENZI

Technisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich (Switzerland)

<sup>7</sup> R.T. INGWALL, H.A. SCHERAGA, N. LOTAN, A. BERGER and E. KATCHALSKI, *Biopolymers* 6 (1968) 331.

<sup>8</sup> R.F. EPAND and H.A. SCHERAGA, *Biopolymers* 6 (1968) 1551.

<sup>9</sup> S.E. OSTROY, N. LOTAN, R.T. INGWALL and H.A. SCHERAGA, *Biopolymers* 9 (1970) 749.

## Hofmann-1,6-Eliminierung in der 2,5-Lutidinreihe\*

### Summary

The Hofmann-1,6-elimination reaction of 5-methyl-picolinyl(2)-trimethylammonium hydroxide led to unexpected products. By the low-temperature decomposition 2-methyl-5-hydroxymethyl-pyridine and as main product di-(2-methyl-5-picolinyl)-ether are formed. Two of the four possible isomers of the cyclic dimer are separated by gas chromatography. In the NMR spectra of [2.2](2,5)pyridinophanes pseudo-geminal downfield shifts are observed.

Das erstmals im Jahre 1949 von BROWN und FARTHING<sup>1</sup> durch Pyrolyse von *p*-Xylol erhaltene Paracyclophan kann heute<sup>2</sup> bequem über eine 1,6-Eliminierung aus *p*-Methylbenzyl-trimethylammonium-hydroxid dargestellt werden. Hauptprodukt der Pyrolyse und Eliminierungsreaktion sind aber lineare Polymere des *p*-Xylylens, welche in organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich sind.

COULSON *et al.*<sup>3</sup> und PULLMANN *et al.*<sup>4</sup> haben für das bei diesen Reaktionen als Zwischenprodukt auftretende *p*-Xylylen die Energie, Bindungsordnungen und freie Valenz im Chinodimethan- und Diradikalzustand nach der MO- und VB-Methode berechnet. Aus diesen Berechnungen geht hervor, daß der Anteil an Diradikalstruktur verschwindend klein sein muß, die Endkohlenstoffatome aber eine außerordentlich große freie Valenz (also eine hohe Reaktivität) besitzen sollten. Die theoretischen Voraussagen haben sich später, nach der gelungenen Isolierung des Pseudodiradikals in Lösung<sup>5</sup>, vollumfänglich bestätigt.

Von großem Interesse wäre die Kenntnis der Eigenschaften der Aza-isologe des *p*-Xylylens. Nachfolgend soll über vorläufige Ergebnisse unserer Untersuchung des reaktiven Verhaltens von 2,5-Di-methylen-2,5-dihydro-pyridin berichtet werden.

Die Pyrolyse von 2,5-Lutidin bei etwa 800°C wurde schon vor rund zwanzig Jahren beschrieben und diskutiert<sup>5,6</sup>. Eine genauere Untersuchung der Reaktionsprodukte blieb aber aus. Aus den Arbeiten von SZWARC kann immerhin geschlossen werden, daß sich aus dem bei der Hochtemperaturpyrolyse entstehenden, reaktiven Monomeren als Hauptprodukt «niedermolekulare Polymere» in Form eines harzigen Öles bilden<sup>5,6a</sup>. In einem Patent der Firma *Du Pont*<sup>7</sup> wird die Hofmann-1,6-Eliminierung in der 2,5-Lutidinreihe erwähnt. Aber auch diese Arbeit enthält nur den Hinweis, daß bei der Reaktion «Poly-2,5-methylen-pyridin als weißer Körper» entsteht.

Formelschema 1 zeigt unseren Syntheseweg zu dem Ammoniumhydroxid VI, mit welchem wir die Eliminierungsreaktionen durchführten. Die Strukturen der Verbindungen I bis V sind durch Elementaranalysen und spektroskopische Daten sichergestellt. Bei der Eliminierungsreaktion, welche vorerst nach der Methode von WINBERG *et al.*<sup>2,8</sup> durchgeführt wurde, entsteht ein Rohprodukt, welches zu etwa 95% in der Toluolphase gelöst ist. Toluolunlösliche, hochmolekulare Verbindungen bilden sich nur in sehr geringer Menge. Das Eliminierungsprodukt VII scheint sich also wesentlich anders zu verhalten als das bekannte *p*-Xylylen. Im Gaschromatograph, welcher mit einem Massenspektrometer gekoppelt war, gelingt eine recht gute Auftrennung des toluol-löslichen Anteils in die Einzelkomponenten. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, bildet sich bei der Eliminierungsreaktion als Hauptprodukt eine Verbindung der Masse 228, für welche die Struktur des  $\beta$ -Äthers XI abgeleitet werden konnte. Die in sehr kleiner Menge entstehende Verbindung der Masse 123 erwies sich als 2-Methyl-5-hydroxymethyl-pyridin (IX).

Das primär entstehende, sehr reaktive Eliminierungsprodukt scheint also mit Nukleophilen sehr leicht am

\* Azaanaloga der Paracyclophane, 1. Mitteilung. Eingegangen am 15. Juni 1971.

<sup>1</sup> C. J. BROWN und A. C. FARTHING, *Nature* 164 (1949) 915.

<sup>2</sup> *Org. Synth.* 42 (1962) 83.

<sup>3</sup> C. A. COULSON, D. P. CRAIG, ALLAN MACCOLL und M. D. A. PULLMANN, *Disc. Faraday Soc.* 2 (1947) 36.

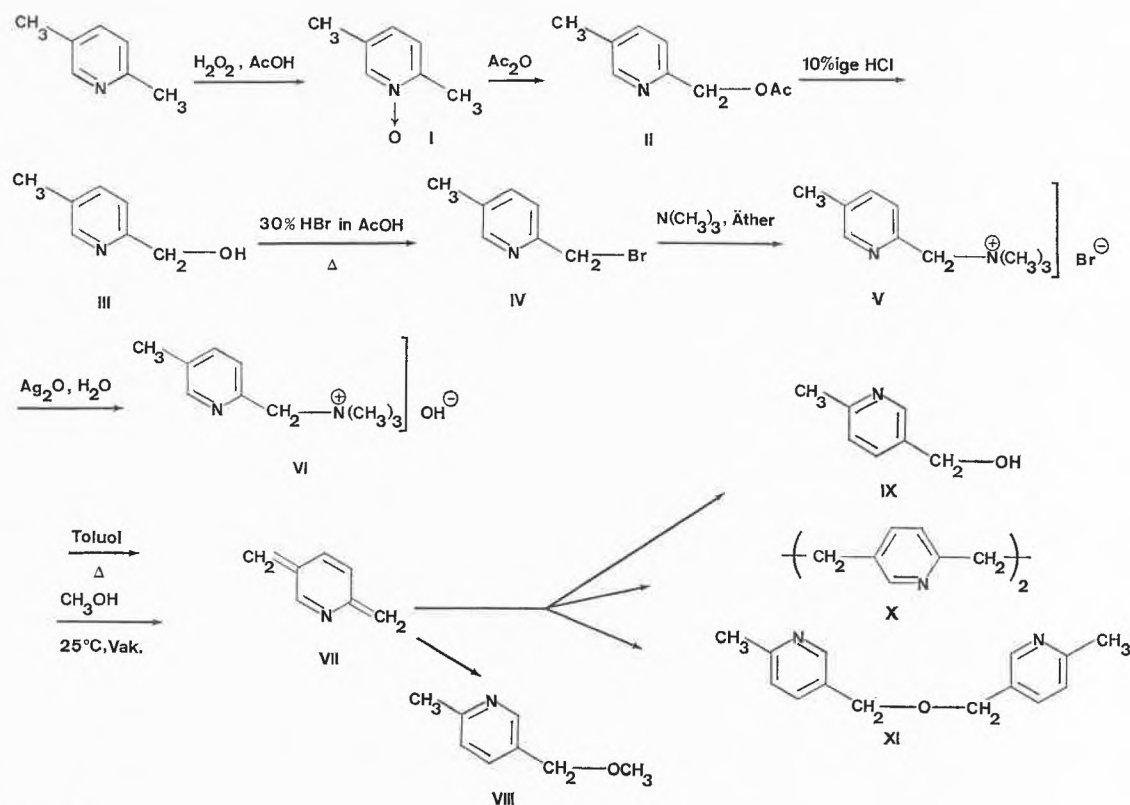
<sup>4</sup> PULLMANN, BERTHIER und PULLMANN, *Bull. Soc. Chim. France* 15 (1948) 450.

<sup>5</sup> M. SZWARC, *J. Polymer Sci.* 6 (1951) 319; L. A. ERREDE und B. F. LANDRUM, *J. Amer. Chem. Soc.* 79 (1957) 4952.

<sup>6</sup> a) M. SZWARC, US.P. 2 692 243 (1954), b) Petrocarbon Ltd. (London), E.P. 740 886 (1955), Du Pont, US.P. 2 756 239 (1956).

<sup>7</sup> E.P. 807 196 (publ. 7.1.1959).

<sup>8</sup> H. E. WINBERG, F. S. FAWCETT, W. E. MOCHEL und C. W. THEOBALD, *J. Amer. Chem. Soc.* 82 (1960) 1428.



Formelschema 1

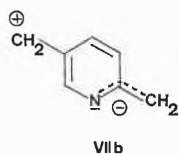
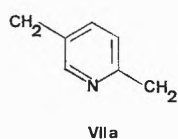
Tabelle 1. Gekoppelte Gaschromatographie/Massenspektrometrie

Kolonnen: 2 m/Ø 0,2 cm, 3% Carbowax 20 M auf Gas-Chrom. Q 80/100

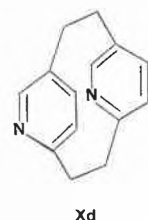
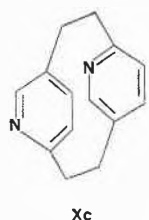
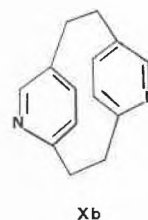
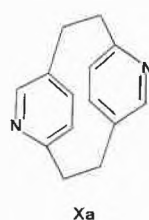
| Masse (m/e) | 123   | 210                  | 210 | 210 | 210  | 228  |
|-------------|-------|----------------------|-----|-----|------|------|
| Struktur    | IX    | Zyklische Dimere (X) |     |     |      | XI   |
| Flächen-%   | T 2,9 | 1,0                  | 1,5 | 1,0 | Spur | 92,6 |
|             | B 1,7 | 0,9                  | 2,1 | 0,7 | Spur | 93,4 |
|             | Na -  | 9,0                  | 8,0 | 5,2 | 2,7  | 67,0 |

Eliminierung in Toluol (T), Benzol (B) und NaOH-50% (Na)

5-ständigen C-Atom zu reagieren. Eine analoge Reaktion konnten wir auch bei der Umsetzung des Bromids V mit Silberoxid in Methanol und Einengen der filtrierten Lösung im Hochvakuum bei 25° beobachten. Hier wurde mit recht guter Ausbeute (60% analysenreine Verbindung) 2-Methyl-5-methoxymethylpyridin (VIII) aus der Kühlfalle isoliert. Dieses Verhalten des Zwischenproduktes spricht eher für das Vorliegen einer dipolaren Struktur VIIb als für eine Diradikal- oder Chinodimethanstruktur (VIIa bzw. VII).



Aus Tabelle 1 geht auch hervor, daß sich die vier theoretisch möglichen isomeren, zyklischen Dimere X (Masse 210) tatsächlich bilden\*. Bei diesen [2.2] (2,5) Pyridino-



phenen muß es sich um die Verbindungen X<sub>a</sub>, X<sub>b</sub>, X<sub>c</sub> und X<sub>d</sub> handeln.

Es ist uns vorläufig gelungen, zwei der Isomere durch präparative Gaschromatographie in nahezu reiner Form abzutrennen. [2.2] (2,5) Pyridinophane sind leicht sublimierbare, farblose, kristalline Verbindungen, welche erst oberhalb 200° schmelzen.

Die Strukturzuordnung der Reaktionsprodukte stützt sich auf Elementaranalysen, UV-, IR-, Massen- und NMR-Spektren, wobei vor allem aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spek-

\* Anmerkung bei der Korrektur: Die Eliminierungsreaktion mit dem isomeren Hydroxid (Ammoniumgruppe am 5-ständigen C-Atom) liefert über 50% zyklische Dimere (X)!

tren wichtige Informationen erhalten wurden. Alle untersuchten 2,5-Lutidine ergeben im aromatischen Bereich ein gut aufgelöstes ABC-Spektrum mit den er-

Tabelle 2. Chemische Verschiebung der Protonen in der 2,5-Lutidinreihe. Spektren aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard (100 MHz,  $\delta$  in ppm)

| A                                  | B                               | H <sub>a</sub>  | H <sub>b</sub> | H <sub>c</sub> | H <sub>d</sub>    | H <sub>e</sub>   | J <sub>ab</sub> | J <sub>bc</sub><br>(Hz) |
|------------------------------------|---------------------------------|-----------------|----------------|----------------|-------------------|------------------|-----------------|-------------------------|
| H                                  | H                               | 7,00            | 7,35           | 8,30           | 2,26              | 2,48             | 8,0             | 2,0                     |
| H                                  | OH                              | 7,20            | 7,49           | 8,33           | 2,31              | 4,72             | 8,0             | 2,0                     |
| H                                  | OCOCH <sub>3</sub> <sup>f</sup> | 7,38            | 7,67           | 8,55           | 2,38              | 5,30             | 8,0             | 2,0                     |
| H                                  | OCH <sub>3</sub> <sup>f</sup>   | 7,42            | 7,63           | 8,53           | 2,37              | 4,64             | 8,0             | 2,0                     |
| OH                                 | H                               | 7,14            | 7,62           | 8,40           | 4,67              | 2,53             | 8,0             | 2,0                     |
| OCOCH <sub>3</sub> <sup>g</sup>    | H                               | 7,19            | 7,63           | 8,53           | 5,41              | 2,58             | 8,0             | 2,0                     |
| OCH <sub>3</sub>                   | H                               | 7,27            | 7,73           | 8,57           | 4,52              | 2,59             | 8,0             | 2,1                     |
| OCH <sub>2</sub> PyCH <sub>3</sub> | H                               | 7,14            | 7,58           | 8,45           | 4,53              | 2,55             | 8,0             | 2,1                     |
| X <sub>a</sub> (?)                 |                                 | 6,57            | 7,13           | 7,67           | 3,20 <sup>i</sup> |                  | 7,8             | 2,0                     |
| Diff. $\delta$ Lut. <sup>h</sup>   |                                 | —0,43—0,22—0,63 |                |                |                   |                  |                 |                         |
| X <sub>b</sub> (?)                 |                                 | 6,76            | 6,92           | 7,63           | 3,33 <sup>k</sup> | 3,1 <sup>l</sup> | 7,8             | 2,0                     |
| Diff. $\delta$ Lut. <sup>h</sup>   |                                 | —0,24—0,43—0,67 |                |                |                   |                  |                 |                         |

<sup>f</sup> Dargestellt durch Umsetzung von IV mit  $\text{NaOCH}_3$  in  $\text{CH}_3\text{OH}$  (Sdp. 9: 80–80,5°, Pikrat: Smp. 102–104°).

<sup>g</sup> Dargestellt durch Umsetzung von XI mit  $\text{HBr}/\text{CH}_3\text{COOH}$  und Einwirkung von  $\text{AgOCOCH}_3$  auf das entstandene Brommethyl-derivat.

<sup>h</sup> Abweichung vom Wert der chemischen Verschiebung des entsprechenden Protons im unsubstituierten 2,5-Lutidin.

<sup>i</sup> Schwerpunkt des Multipletts.

<sup>k</sup> Singulett.

<sup>l</sup> Schwerpunkt zweier Multipllette.

warteten Kopplungskonstanten. In Tabelle 2 sind die Werte für die Reaktionsprodukte und einige Modellverbindungen aufgeführt. Die beiden zyklischen Dimere zeigen im aromatischen Bereich eine merkliche diamagnetische Verschiebung der Absorptionen, ein Phänomen, welches bekanntlich auch beim Übergang von offenkettigen *p*-Xylole zu [2.2] Paracyclophan beobachtet wird. Diese verstärkte Abschirmung wirkt sich nun aber auf die drei aromatischen Protonen H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> und H<sub>c</sub> sehr unterschiedlich aus. Sie ist (vgl. Tabelle 2) beim ersten Ringsystem für das H<sub>b</sub>-Proton, beim zweiten Ringsystem für das H<sub>a</sub>-Proton am kleinsten. Wir glauben, daß diese starke Verminderung der Abschirmung mit der pseudo-geminalen<sup>9</sup> Stellung dieser Protonen zu dem N-Atom des gegenüberliegenden Pyridinringes zusammenhängt. Wenn diese Zuordnung richtig ist, müßte das erste Isomere die Struktur X<sub>a</sub> und das zweite Isomere die Struktur X<sub>b</sub> besitzen. Ein weiterer Hinweis auf die Struktur X<sub>b</sub> ergibt sich aus der Tatsache, daß das NMR-Spektrum dieser Verbindung im aliphatischen Bereich ein 4-Protonen-Singulett aufweist.

Wir sind den Herren Dr. H. ABEGG und F. RASCHDORF (CIBA-GEIGY AG, Werk Klybeck) und K. FRIEDRICH (CIBA-GEIGY AG, Werk Rosental) für analytische und präparative gaschromatographische Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet.

J. BRUHIN und W. JENNY\*

Institut für organische Chemie der Universität Bern und  
CIBA-GEIGY AG Basel,  
Forschungslaboratorien der Division Farbstoffe

\* Anfragen sind zu richten an W. J., CIBA-GEIGY AG, 4002 Basel.

<sup>9</sup> Vgl. «Pseudo-gem Shifts», in *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 3538 von H. J. REICH und D. J. CRAM.

## Versamlungsberichte

### Schweizerische Chemische Gesellschaft

Frühjahrsversammlung vom 7./8. Mai 1971 in Lausanne

#### Wissenschaftlicher Teil

##### Hauptvorträge

I. G. WAGNIÈRE (Universität Zürich), *Die elektronische Struktur einfacher stickstoffhaltiger Moleküle.*

J. CHATT (University of Sussex, Brighton, GB), *Dinitrogen Complexes and Nitrogen Fixation.*

S. HÜNIG (Universität Würzburg), *Aus der Chemie reaktiver stickstoffhaltiger Zwischenstoffe.*

##### Kürzere Vorträge

R. EGGLI und W. LUDWIG (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Elektronentransfer- und interne Übergänge des Rhodanidliganden*

Das Rhodanidion kann in Übergangsmetallkomplexen je nach Härte des Zentralions und der Natur der übrigen Liganden über N oder über S koordinieren. Von den planaren Kom-

plexen des Typs  $\text{PdL}_2$  ( $\text{CNS}_2$ ) (L = Stickstoffbasen) wurden alle vier Isomere, d.h. je die *cis*- und *trans*-Verbindungen von N- und S-gebundenem Rhodanid, hergestellt (Tabelle 1) und ihre spektroskopischen Eigenschaften untersucht. Es interessierte uns u. a., wie sich die optischen Elektronegativitäten von N- und S-gebundenem Rhodanid unterscheiden.

Tabelle 1

| Komplex                                          | Anordnung und Bindungsmodus von (NCS) |
|--------------------------------------------------|---------------------------------------|
| $\text{Pd}(\text{Piperidin})_2(\text{SCN})_2$    | <i>trans</i> -S                       |
| $\text{Pd}(\text{Äthylendiamin})(\text{SCN})_2$  | <i>cis</i> -S                         |
| $\text{Pd}(\text{Piperidin})_2(\text{NCS})_2$    | <i>trans</i> -N                       |
| $\text{Pd}(2,2'\text{-Dipyridyl})(\text{NCS})_2$ | <i>cis</i> -N                         |

Bei allen untersuchten Verbindungen treten im UV-Spektrum höchstens drei intensive Banden auf (Tabelle 2), die mit den Rhodanidliganden im Zusammenhang stehen: Die kurzwelligste ( $\bar{\nu}_{\text{max}} = 42\text{--}44 \text{ kK}$ ) kann dem einzigen erlaubten, in den zugänglichen Meßbereich fallenden rhodanidinternen  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zugeordnet werden. Dies folgt aus einem Vergleich mit dem Spektrum des freien Rhodanidions.

Die beiden anderen Banden interpretieren wir als Elektronentransferübergänge von den Rhodanidliganden zum Pd. Für diese Zuordnung gibt es zwei Hinweise: Erstens treten bei den entsprechenden Halogenkomplexen  $\text{PdL}_2\text{X}_2$  ebenfalls zwei intensive Banden im UV auf, wobei die Energie der langwelligeren linear mit der optischen Elektronegativität des Halogenids ansteigt, was einem Elektronentransferübergang  $\text{X} \rightarrow \text{Pd}$  entspricht. Zweitens liegt die langwelligste intensive Bande von  $\text{PtL}_2(\text{SCN})_2$ -Komplexen bei höherer Energie als bei den analogen Komplexen des Pd. Dies wird für einen Elektronentransferübergang vom Liganden zum Metall wegen des weniger stark oxydierenden Charakters des Pt erwartet.

Tabelle 2. Elektronenspektren von  $\text{PdL}_2(\text{CNS})_2$ -Komplexen (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): Wellenzahlen  $\bar{\nu}$  in kK ( $1 \text{ kK} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ )

(Molare Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  in Klammern)

| trans-S          | cis-S            | trans-N            | cis-N              | Zuordnung der Banden          |
|------------------|------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|
| 27,8<br>(1400)   | 29,8<br>(1700)   | 28,2 Sch<br>(7000) | 27,5 Sch<br>(3500) | $\pi \rightarrow \sigma^*$    |
| 33,9<br>(10 000) | 38,8<br>(19 500) | 39,2<br>(16 700)   | 42,0<br>(27 000)   | $\sigma \rightarrow \sigma^*$ |
| 42,4<br>(21 000) | —                | 44,4<br>(17 700)   | —                  | (CNS)-intern                  |

Zur genaueren Zuordnung der Banden müssen wir die MO-Schemen dieser Komplexe betrachten. Für deren Aufstellung wurde  $(\text{CNS})^-$  als Pseudohalogenidion angesehen, das ein  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Orbitale zur Verfügung stellt. Diese Annahme ist daher berechtigt, weil das oberste besetzte MO von  $(\text{CNS})^-$  fast ausschließlich zu gleichen Teilen auf N und S lokalisiert ist<sup>1</sup>. Die Beteiligung von L kann vorerst vernachlässigt werden, da Übergänge von diesen Stickstoffbasen wegen ihrer hohen optischen Elektronegativitäten nicht in den normalen UV-Meßbereich fallen. Die trans-Komplexe können deshalb in bezug auf das Ligandensystem näherungsweise als lineare Molekeln der Symmetrie  $D_{\infty h}$  aufgefaßt werden. Es gibt dann zwei symmetrieeerlaubte Übergänge von bindenden MO's [vorwiegend (CNS)-Charakter] ins erste in diesen  $d^8$ -Systemen unbesetzte MO  $\pi_u \rightarrow (\sigma_g^+)^*$  und  $\sigma_u^+ \rightarrow (\sigma_g^+)^*$ . Da die Übergangsmomente von  $\pi \rightarrow \sigma^*$ -Übergängen wesentlich kleiner sind als diejenigen von  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergängen<sup>2</sup>, erwartet man ein Elektronentransferspektrum mit zwei Banden, von denen die langwelligere ( $\pi$ -Übergang) weniger intensiv ist. Dies steht im Einklang mit den gemessenen Spektren. Die  $\sigma$ -Störung durch die Stickstoffbasen (Übergang zur Symmetrie  $D_{2h}$ ) bewirkt formal eine Aufspaltung der  $\pi$ -Orbitale des dreiatomigen Komplexes. Diese ist aber im Spektrum nicht beobachtbar.

Bei den cis-Komplexen ( $C_{2v}$ ) lassen sich die zwei Banden in analoger Weise Übergängen aus einem bindenden MO mit vorwiegend  $\pi(\text{CNS})$ -Beteiligung und einem solchen mit hauptsächlich  $\sigma(\text{CNS})$ -Charakter ins höchste «d»-Orbital des  $\text{Pd}^{2+}$  zuschreiben.

Wendet man das von JØRGENSEN<sup>3</sup> entwickelte Konzept der optischen Elektronegativitäten ( $\kappa_{\text{opt}}$ ) auf die planaren Komplexe an, so ist der Elektronentransferübergang von  $\pi(\text{CNS})$  zu deren Bestimmung heranzuziehen. Seine Anregungsenergie ist bei allen Isomeren mit etwa 28 kK etwa die gleiche. Da jedoch das Akzeptororbital  $x^2 - y^2$  ( $\text{Pd}$ ) ist, hat man nur die Anregungsenergie des ersten Ligandenfeldüberganges zu korrigieren. Sie

beträgt bei den Komplexen mit S-gebundenem Rhodanid etwa 22 kK. Der auf diese Weise nach Berücksichtigung der Änderung der Spinpaarungsenergie erhaltene Wert für  $\kappa_{\text{opt}}$  ist nicht direkt mit demjenigen für oktaedrische Komplexe vergleichbar, denn die «d»-Orbitalenergien liegen in den planaren Komplexen (mit nur 4 Liganden!) deutlich niedriger als in vergleichbaren oktaedrischen Komplexen.

Auf den Unterschied von  $\kappa_{\text{opt}}(\text{SCN})$  und  $\kappa_{\text{opt}}(\text{NCS})$  ist das jedoch ohne Einfluß. Er beträgt bei einer Differenz der Ligandenfeldbanden von etwa 8 kK und Berücksichtigung des etwas kleineren B-Wertes für M-SCN-Komplexe etwa 0,25 Einheiten.

Die etwas größeren Werte, die von SCHMIDTKE<sup>4</sup> erhalten wurden, sind vermutlich darauf zurückzuführen, daß statt des Überganges von  $\pi(\text{CNS})$  derjenige von  $\sigma(\text{CNS})$  der Berechnung zugrunde gelegt worden ist.

Wie wir an einer größeren Zahl von  $\text{PdL}_2(\text{SCN})_2$ -Komplexen feststellen konnten, ist der Übergang von  $\pi$  sehr oft durch den außerordentlich viel intensiveren Übergang von  $\sigma$  verdeckt. Bei den 3d-Komplexen desselben Typs von  $\text{Ni}^{II}$  und  $\text{Cu}^{II}$  sind die Intensitäten beider Übergänge sehr viel kleiner, so daß in gewöhnlichen Lösungsspektren oft nur der Übergang von  $\sigma(\text{NCS})$  beobachtet werden kann.

<sup>4</sup> H.H. SCHMIDTKE, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* 71 (1967) 1138.

Autoreferat

P. CLOPATH und A. V. ZELEWSKY (Institut für anorganische Chemie der Universität Fribourg), *Radikalkomplexe von  $d^0$ - und  $d^{10}$ -Metallionen*

Komplexe von Metallionen mit  $d^0$ - oder  $d^{10}$ -Konfiguration und chelierenden organischen freien Radikalen können in Lösung ESR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Die Beobachtung hochaufgelöster ESR-Spektren erlaubt in vielen Fällen eine detaillierte Strukturuntersuchung solcher Assoziate. Wir berichten von einer systematischen Untersuchung der Komplexe des Radikalliganden glyoxal-bis-N-tert. butylimin-anion = L mit den Metallen Magnesium und Zink. Die verhältnismäßig einfache Struktur des Liganden ermöglicht eine vollständige Zuordnung der ESR-Linien mit einfachen Mitteln<sup>1</sup>.

Die Herstellung der Radikalkomplexe erfolgt in zwei Stufen: Zunächst wird durch Reduktion des neutralen Diimins mit Kalium in Dimethoxyäthan das Radikalanion hergestellt, worauf ein Überschuß einer gesättigten Lösung einer wasserfreien Magnesium- bzw. Zinkverbindung zugefügt wird. In den bis jetzt untersuchten Fällen konnten Komplexe  $\text{MLX}$  bzw.  $\text{MLY}_2$  nachgewiesen werden ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Fe}^{II}(\text{CN})_6$ ;  $\text{Y} = \text{CN}, \text{NCS}$ ). Die Art und die Anzahl der zusätzlich zu L gebundenen Liganden kann eindeutig auf Grund der in allen Komplexen beobachtbaren Hyperfeinstruktur von X bzw. Y festgelegt werden. Die Beobachtung schwacher Satelliten oder die Verwendung angereicherter Isotope mit magnetischen Kernen erlaubt auch eine Bestimmung der isotropen Metall-hyperfeinkopplung.

Eine ausführliche Publikation wird demnächst erfolgen.

<sup>1</sup> P. CLOPATH und A. V. ZELEWSKY, *Chem. Comm.* 47 (1971).

Autoreferat

P. JUNOD und B. KILCHOER (Ciba-Geigy Photochemie, Freiburg), *Elektrische und optische Eigenschaften von festen und geschmolzenen Elektrolyten* (kein Manuskript eingegangen).

CH. K. JØRGENSEN (Université de Genève), *Photo-Electron Spectrometry of Inorganic Solids* (in erweiterter Form auf Seite 213 veröffentlicht).

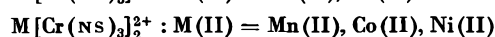
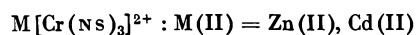
<sup>1</sup> L. DI SIPIO, L. OLEARI und G. DE MICHELIS, *Coord. Chem. Rev.* 1 (1966) 7.

<sup>2</sup> H. YAMATERA, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 15 (1960) 50.

<sup>3</sup> C. K. JØRGENSEN, *Halogen Chem.* 1 (1967) 265, Academic Press, London.

W. SCHNEIDER und J. ZOBRIST (Laboratorium für anorganische Chemie der ETH Zürich), *Heterometallische Komplexe, ausgehend von Tris-(Mercaptoäthylamin)-chrom (III)*

Tris-(mercaptoäthylamin)-chrom(III)  $\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S})_3$  wurde, ausgehend von  $\text{Cr}(\text{DMSO})_6(\text{ClO}_4)_3$  in Dimethylsulfoxid (DMSO) durch Umsetzung mit  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$  (HNS) gewonnen. Das Reflexionsspektrum zeigt, daß in der zentralen Einheit  $\text{CrN}_3\text{S}_3$  faciale Anordnung der Ligandatome S bzw. N vorliegt (Maxima 17,4 kK und 22,2 kK,  $\Delta = 17,4$  kK,  $\beta_{35} \approx 0,46$ ). Die allgemein schwerlösliche Verbindung geht in Acetonitril in Lösung, wenn Metallionen eingebracht werden, die an S von  $\text{Cr}(\text{NS})_3$  koordinieren. Die Perchlorate der folgenden Komplexe wurden isoliert:



Die Koordination von  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$  bewirkt eine leichte Erhöhung von  $\Delta$  auf 18,3 bzw. 18,2 kK und von  $\beta_{35}$  auf 0,52 bzw. 0,57 gegenüber  $\text{Cr}(\text{NS})_3$ . Die magnetische Suszeptibilität aller Verbindungen wurde im Bereich von 4 K bis Raumtemperatur gemessen. Während  $\text{Cr}(\text{NS})_3$  und die heterometallischen Komplexe der ersten Reihe nur zu geringen Abweichungen von einem Curie-Gesetz führen ( $-\theta \leq 5$ ,  $\chi_p = C/T - \theta$ ), treten in den Verbindungen der zweiten Reihe ausgeprägte antiferromagnetische Wechselwirkungen auf. Die Temperaturabhängigkeit läßt sich befriedigend wiedergeben mit einem Kopplungsschema  $\text{Cr}(\text{III})_1 - \text{M}(\text{II}) - \text{Cr}(\text{III})_2$  und einem Operator  $\hat{H} = -2J(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_M + \hat{S}_2 \cdot \hat{S}_M)$ , insbesondere für  $\text{M}(\text{II}) = \text{Ni}(\text{II})$ , wo  $J = -30 \text{ cm}^{-1}$  die experimentellen Daten innerhalb der Meßgenauigkeit wiedergibt. Keine Übereinstimmung läßt sich vereinbaren mit  $J' \neq 0$  im Zusatzterm  $\hat{H}' = -2J' \cdot \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2$ . Für  $\text{M}(\text{II}) = \text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$  sind die passenden Werte  $J \approx -25 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $J \approx -60 \text{ cm}^{-1}$ .

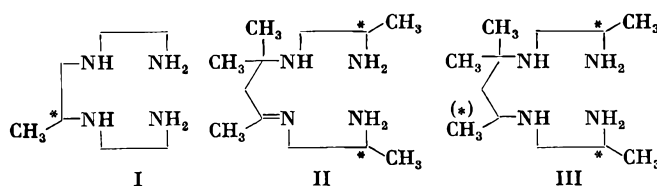
Die folgende Tabelle gibt die Spinquantenzahlen der trinuklearen Einheiten sowie die Bohr-Magnetonenzahl ihrer experimentell ermittelten effektiven paramagnetischen Momente:

| M(II)  | $S_{\min}$ | $S_{\max}$ | $\mu_{\text{eff}}$<br>4 K | 298 K |
|--------|------------|------------|---------------------------|-------|
| Mn(II) | 1/2        | 11/2       | 1,61                      | 5,37  |
| Co(II) | 1/2        | 9/2        | 3,84                      | 4,41  |
| Ni(II) | 0          | 8/2        | 4,81                      | 5,30  |

Autoreferat

KLAUS BERNAUER, D. VONDERSCHMITT, B. GÜNTERT (Laboratoire de chimie inorganique de l'Université de Neuchâtel), *Quelques exemples de stéréosélectivité dans les complexes métalliques*

Dans le cadre d'une étude des effets stéréosélectifs dans les complexes métalliques labiles<sup>1</sup>, les stabilités relatives de quelques complexes de nickel avec les tétramines I, II et III optiquement actives en présence de diamines énantiomorphes ont été mesurées en solution.



<sup>1</sup> K. BERNAUER, M.F. JEANNERET et D. VONDERSCHMITT, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 297

Les spectres d'absorption permettent de conclure que les complexes de  $\text{Ni}^{2+}$  avec II ou III présentent en solution une structure plane quadratique et passent à une structure octaédrique au cours de la réaction avec une diamine. Les constantes d'équilibre correspondantes montrent que ce passage est sensiblement plus aisé avec III qu'avec II.

Le tableau I rassemble les constantes de formation (20°C) et leurs rapports respectifs pour les antipodes optiques de la propylènediamine.

Tableau I

|     | $K_+$ | $K_-$ | $K_-/K_+$ |
|-----|-------|-------|-----------|
| I   | —     | —     | 1,1       |
| II  | 1,7   | 4     | 2,3       |
| III | 66    | 180   | 2,7       |

Ces résultats traduisent une stéréosélectivité appréciable, qui, dans le cas des composés II et III, correspond environ à celle que l'on trouve avec  $D\text{-}[\text{Co}(\text{en})_2 \text{pn}]^{3+}$ . *Autoréférent*

H. WERNER, B. HECKL und V. HARDER (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Substitutionsreaktionen höherer Ordnung von metallorganischen Komplexverbindungen*

Dicyclopentadienylnickel reagiert unter relativ schonenden Bedingungen mit tertiären Phosphinen und Phosphiten zu Nickel(0)Komplexen  $\text{NiL}_4$  [ $\text{L} = \text{PR}_3$ ,  $\text{P}(\text{OR})_3$ ]. Die Umsetzungen mit  $\text{P}(\text{OR})_3$  [ $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ] verlaufen nach einem Geschwindigkeitsgesetz 3. Ordnung, d.h.  $v = k[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2][\text{P}(\text{OR})_3]^2$ . Es wird angenommen, daß primär eine Zwischenverbindung  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}(\sigma\text{-C}_5\text{H}_5)\text{P}(\text{OR})_3$  entsteht, in der ein Cyclopentadienylring  $\pi$ -gebunden und ein Cyclopentadienylring  $\sigma$ -gebunden vorliegt. Die Geschwindigkeit der Reaktion von  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  und  $\text{P}(\text{OR})_3$  ist nur wenig von der Art des Lösungsmittels abhängig; die  $k$ -Werte und auch die Aktivierungsparameter unterscheiden sich in Dioxan, Toluol und Methylcyclohexan praktisch nicht.

Die Reaktionen der Quasi-Sandwich-Komplexe  $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)$  [ $\text{M} = \text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ] mit  $\text{L} = \text{PR}_3$  und  $\text{P}(\text{OR})_3$  führen ebenfalls unter Verdrängung der beiden  $\pi$ -gebundenen Liganden zu Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{ML}_4$ . Im Gegensatz zu den Umsetzungen der Nickel-Komplexe  $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  und  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_3\text{H}_5$  mit tertiären Phosphiten gehorcht die Reaktion von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_3\text{H}_5$  und  $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$  einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung, d.h.  $v = k[\text{C}_5\text{H}_5\text{PdC}_3\text{H}_5][\text{P}(\text{OR})_3]$ . Es ist anzunehmen, daß der Unterschied in der Ordnung der Reaktionen der homologen Nickel- und Palladium-Komplexe  $\text{C}_5\text{H}_5\text{MC}_3\text{H}_5$  mit  $\text{P}(\text{OR})_3$  auf eine sehr unterschiedliche Stabilität der primären Zwischenverbindung zurückzuführen ist; für  $\text{M} = \text{Pd}$  erfolgt mit überschüssigem Phosphit eine sehr rasche Weiterreaktion zu  $\text{Pd}[\text{P}(\text{OR})_3]_4$ .

Die Umsetzung von Methoxyphenylcarben-pentacarbonylchrom(0)  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$  mit primären Aminen  $\text{RNH}_2$  führt unter Substitution der Methoxygruppe zu den Amino-phenylcarben-Komplexen  $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{C}(\text{NHR})\text{C}_6\text{H}_5$ . Kinetische Untersuchungen belegen für diese Reaktion ein Geschwindigkeitsgesetz 4. Ordnung<sup>2</sup>. Die überraschende Tatsache, daß die Geschwindigkeit der Substitution mit steigender Temperatur abnimmt (d.h. daß formal eine negative Arrhenius-Aktivierungsenergie resultiert), wird im Rahmen eines Mehrstufenmechanismus plausibel erklärt. Sehr wichtig erscheint für den Ablauf der Reaktion die intermediäre Bildung von Wasser-

<sup>1</sup> Für Einzelheiten siehe: V. HARDER, Dissertation Universität Zürich, in Vorbereitung.

<sup>2</sup> H. WERNER, E.O. FISCHER, B. HECKL und C.G. KREITER, *J. Organomet. Chem.* 28 (1971) 367.



stoffbrücken, deren Existenz durch NMR-Messungen bewiesen wird. Es kann gezeigt werden, daß Gemeinsamkeiten zwischen dem Mechanismus der Aminolyse von Carbonsäureestern und dem Mechanismus der Aminolyse des Carbenkomplexes bestehen, d. h. daß der Komplex als ein besonders reaktiver Ester aufgefaßt werden kann.

*Autoreferat*

R. ROULET et NGUYEN QUANG LAN (Université de Lausanne), *Réaction du tétrachloroaurate (III) avec des dérivés triphénylés du groupe V* (kein Manuskript eingegangen).

F. BÄBLER, P. GEISSER und A. v. ZELEWSKY (Institut für anorganische Chemie der Universität Fribourg), *Charge-Transfer-Komplexe von Koordinationsverbindungen*

Wir berichten über Untersuchungen von Charge-Transfer (CT)-Komplexen, in denen ungeladene, planare Metallkomplexe, die als isolierte Einheiten existenzfähig sind, als Elektronendonatoren fungieren. CT-Komplexbildung, mit einer Reihe von  $\pi$ -Akzeptoren (TCNQ, TCNE, DDQ, Chloranil usw.), wurde z. B. bei Low-Spin-Co(II)-Komplexen wie  $\text{Co}(\text{Sal})_2\text{en}$  und  $\text{Co}(\text{Sal})_2\text{phen}$  und Nickelkomplexen vom Typ des Bis(o-phenyldiamino)-Nickel= $\text{Ni}(\text{phen})_2$  beobachtet.

$\text{Ni}(\text{phen})_2$  bildet in Aceton ausschließlich 1:1-Komplexe, die aber aus Löslichkeitsgründen nicht immer in Lösung untersucht werden können. Die Stabilitätskonstante für die Bildung des TCNQ-Komplexes konnte zu etwa  $10^5$  bestimmt werden. Mit anderen  $\pi$ -Akzeptoren, wie z. B. mit Chloranil, bilden sich extrem schwerlösliche 1:1-Komplexe. Ein kristalliner Festkörper ließ sich aber auch vom leichter löslichen TCNQ-Komplex isolieren. Diese Festkörper haben Halbleitereigenschaften mit  $\sigma_{25^\circ\text{C}} \approx 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta E \approx 0,4 \text{ eV}$ ,  $\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/2kT)$ .

UV/vis- und IR-spektroskopische Befunde deuten darauf hin, daß die Komplexe in Lösung einen CT-Grundzustand aufweisen, in dem die Elektronenkonfiguration der Donatoren und der Akzeptoren weitgehend derjenigen der isolierten Komponenten entspricht, während in den Festkörpern ein «ionischer» Grundzustand auftritt. In Lösungsmitteln, die Ionen stark solvatisieren (DMF, DMSO), lösen sich die CT-Komplexe unter Bildung von Ionen auf.

Im Gegensatz zum  $\text{Ni}(\text{phen})_2$  bilden die bis jetzt untersuchten Co-Komplexe ausschließlich 2:1 (Metallkomplex: Akzeptor)-Assoziate, die ebenfalls als Festkörper isoliert werden konnten. Die Stabilitätskonstanten betragen in Benzol etwa  $10^{10}$ . Die spezifischen Leitfähigkeiten liegen hier in der Größenordnung  $\sigma_{25^\circ\text{C}} \approx 10^{-12} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und die Aktivierungsenergien bei  $\Delta E \approx 1,5 \text{ eV}$ . Bezüglich des Grundzustandes wird ein ähnliches Verhalten wie bei den Nickelkomplexen vermutet, wobei zweifach negativ geladene Akzeptorionen im Festkörper anzunehmen sind. Auflösung dieser CT-Komplexe in DMF oder DMSO führt zu einfach geladenen Ionen. Auf Grund der bisherigen Resultate kann noch nicht entschieden werden, ob die Komplexbildung bei den Kobaltverbindungen einer  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung zuzuschreiben ist oder ob zweikernige Komplexe vorliegen, in denen die Akzeptoren im wesentlichen  $\sigma$ -gebundene Brückenliganden darstellen.

Es wurde über erste Ergebnisse dieser Untersuchungen berichtet. Publikationen sind in einem späteren Zeitpunkt vorgesehen.

*Autoreferat*

R. REINMANN und W. STÄHLIN (Schweizerische Aluminium AG, Neuhausen am Rheinfall), *Eine neue Methode zur Herstellung einiger komplexer Metalloxide*

Eine Legierung oder intermetallische Verbindung wird mit Wasser bei Temperaturen von 180 bis  $350^\circ\text{C}$  im Autoklaven umgesetzt. Damit die reine Oxidverbindung – ohne nachträglichen Glühen – erhalten wird, muß die Zusammensetzung der

Legierung dem Verhältnis der Kationen im Oxid entsprechen und die Reaktionstemperatur so gewählt werden, daß die metallische Komponente einphasig ist. Die Reaktionsprodukte sind feinkristallin, sehr rein und eignen sich wegen ihrer Reaktionsfähigkeit gut als Ausgangssubstanzen für die Herstellung komplizierter Metalloxidverbindungen nach klassischen Methoden. Durch geringfügige Variation der Zusammensetzung der Legierung – Überschuß einer Komponente oder Zulegierung von anderen Metallen – kann die Stöchiometrie der Verbindung beeinflusst oder die Substanz dotiert werden. Eine Dotierung läßt sich auch damit erreichen, daß dem Wasser ein Salz des Dotierungselementes beigegeben wird.

Die Erklärung für die Beobachtung, daß nur die bei der Reaktionstemperatur einphasigen Systeme zu einem einheitlichen Reaktionsprodukt führen, ist folgendermaßen:

Reagiert ein mehrphasiges System von Metallen mit Wasser, so überzieht sich jede Komponente einzeln mit dem stabilen Oxid, das ihrer Zusammensetzung entspricht oder nahe bei dieser liegt, im letzteren Fall wird noch binäres Oxid des überschüssigen Metalls entstehen. Die Bildung des gewünschten komplexen Oxids verläuft dann nach dem gleichen Schema wie bei der hydrothermalen Umsetzung von Oxiden oder Hydroxiden oder wie beim Glühen von Oxiden.

Zwei oder mehr getrennte Oxide müssen an der Phasengrenze durch Diffusion oder bei hydrothermalen Bedingungen über die Lösung miteinander reagieren. Dazu sind entweder hohe pH-Werte (bei der hydrothermalen Reaktion) oder hohe Temperaturen nötig. Anders ist die Situation beim einphasigen Ausgangsstoff. Die Reaktion der Legierung mit Wasser verläuft so, daß Ionen der Legierungskomponenten zusammen mit den Elektronen durch die Oxidschicht diffundieren und an der Phasengrenze Oxid/Wasser direkt, ohne Umweg über die binären Oxide, das thermodynamisch stabile komplexe Oxid bilden.

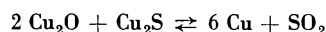
Die weitere Abklärung des Reaktionsmechanismus ist im Gange; die ausführliche Veröffentlichung erfolgt zusammen mit den präparativen Daten an anderer Stelle.

*Autoreferat*

K. EIGENMANN (ETH Zürich), *Untersuchungen über die Hochtemperaturchemie von Eisen und Titan in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$*  (kein Manuskript eingegangen).

P. FEHR und H. R. OSWALD (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Das System  $\text{Cu}/\text{SO}_2$  bei 400 bis  $750^\circ\text{C}$*

Bei Normaldruck tritt im Temperaturbereich zwischen 400 und  $750^\circ\text{C}$  das Gleichgewicht



auf. Die obere Grenze des Temperaturbereiches wird dadurch bestimmt, daß im geschlossenen System  $p_{\text{SO}_2}$  bei  $750^\circ\text{C}$  1 Atm. erreicht<sup>1</sup>.

Aus diesem Gleichgewicht haben wir die Rückreaktion untersucht. Das Kupfer wurde in Form rekristallisierter Bleche mit einer Reinheit von 99,997% eingesetzt.

Der Reaktionsverlauf wurde durch kontinuierliche Registrierung isothermer Gewichts/Zeit-Kurven in Intervallen von  $50^\circ\text{C}$  bis  $t = 400 \text{ min}$  verfolgt. Über den ganzen Temperaturbereich ist das Kurvenbild identisch: Zu Beginn der Reaktion wächst die Deckschicht nach einem parabolischen Gesetz. Unabhängig von der Temperatur erfolgt nach  $t = 110 \pm 10 \text{ min}$  ein Übergang zu linearem Wachstum (Abb. 1). Oberhalb einer Reaktionstemperatur von  $600^\circ\text{C}$  tritt keine Reaktionsbeschleunigung mehr ein.

<sup>1</sup> H. LEPP, *Met. Ind.* (London) 53 (1938) 79.

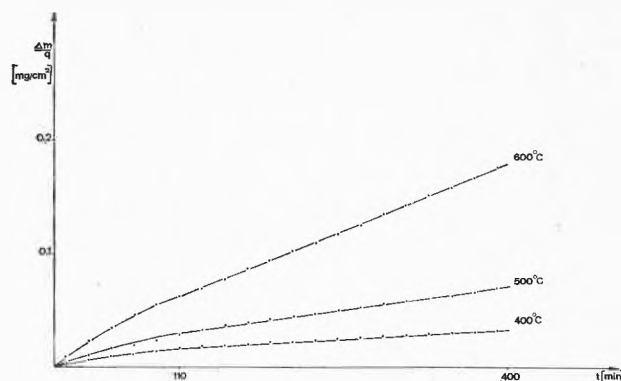


Abb. 1 a. Zeitlicher Verlauf der Reaktion  
[Gewichtszunahme  $\Delta m/q = f(t)$ ]

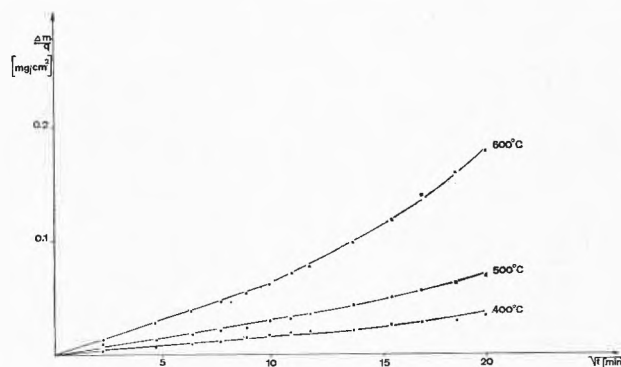


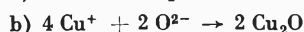
Abb. 1 b. Zeitlicher Verlauf der Reaktion  
[Gewichtszunahme  $\Delta m/q = f(\sqrt{t})$ ]

Die quantitative Analyse der Produktschichten zeigt bis zu  $t = 110 \pm 10$  min ein  $S^{2-}/Cu$ -Verhältnis, das der Produktstöchiometrie  $Cu_2S / 2 Cu_2O$  entspricht. Für  $t \geq 110 \pm 10$  min ist dieses Verhältnis ebenfalls konstant, aber um den Faktor 2,3 kleiner. Die Deckschicht wurde unter  $O_2$ -Ausschluss in 0,2 M KCN aufgelöst und  $S^{2-}$  mit Hilfe einer ionenspezifischen  $Ag_2S$ -Elektrode bestimmt.

Analysen mechanisch abgelöster Schichten aus Langzeitversuchen bis zu 48 h zeigen einen der Stöchiometrie  $2 Cu_2O + Cu_2S$  entsprechenden Cu-Gehalt. Die  $S^{2-}$ -Konzentration im Oxid beträgt  $1,4 \pm 0,1\%$ .

Die kinetischen und analytischen Resultate können unter Berücksichtigung der Tatsache, daß röntgenographisch kein  $Cu_2S$  nachgewiesen wird, durch folgenden Mechanismus interpretiert werden:

Die Reaktion läuft primär nach der erwarteten Stöchiometrie ab. Sulfidionen des intermediär gebildeten, bei den vorliegenden Temperaturen in  $SO_2$ -Atmosphäre gegenüber  $Cu_2O$  jedoch instabilen  $Cu_2S$  werden in das Oxid-Gitter eingebaut. Neben der zu Beginn der Reaktion vorherrschenden, geschwindigkeitsbestimmenden Volumendiffusion der  $Cu^+$ -Ionen durch das Oxid-Gitter fällt mit zunehmender Reaktionsdauer die Korngrenzendiffusion der Kupferionen ins Gewicht. Die Verminderung des  $S^{2-}$ -Gehaltes der Produktschicht für  $t \geq 110 \pm 10$  min ist auf die experimentell gesicherte Sekundärreaktion:



zurückzuführen, die als Phasengrenzreaktion im linearen Teil der Kinetikkurven geschwindigkeitsbestimmend wird. Der Beginn dieser Reaktion wird dadurch festgelegt, daß die entlang Korngrenzen diffundierenden  $Cu^+$ -Ionen die Phasengrenze Oxid/ $SO_2$  erreichen, und ist damit allein vom Verhältnis der

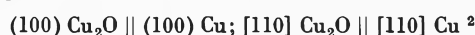
beiden Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_V/k_K$  abhängig und unabhängig von der Temperatur, da  $(E_a^V - E_a^K)$  über den ganzen Temperaturbereich als konstant angenommen werden darf.

Der Einbau von  $S^{2-}$  in das Oxid hat eine *isotrope* Aufweitung des Gitters zur Folge ( $a = 4,285 \pm 0,003$  Å; Literaturwert:  $4,270 \pm 0,001$  Å).

Für  $Cu_2O$ , das noch auf der Metallunterlage haftet, wird röntgenographisch eine *anisotrope* Aufweitung des Oxid-Gitters nachgewiesen.

Das Röntgendiagramm des anisotrop aufgeweiteten  $Cu_2O$ -Gitters läßt sich tetragonal indizieren ( $a = 4,320 \pm 0,005$  Å,  $c = 4,340 \pm 0,005$  Å;  $c/a = 1,004 \pm 0,001$ ).

Da  $Cu_2O$  stark orientiert auf der (100)-Unterlage (Rekristallisationstextur) aufwächst und die Anisotropie der Gitteraufweitung nach dem Ablösen der Deckschicht von der Metallunterlage dahinfällt ( $a = 4,285 \pm 0,003$  Å), muß die Verzerrung des Gitters mit der relativ selten anzutreffenden Epitaxiebeziehung



erklärt werden. Dabei sind  $a = 4,320 \pm 0,005$  Å den Achsen in der Plättchenebene und  $c = 4,340 \pm 0,005$  Å der Senkrechten darauf zuzuordnen. Der Unterschied von +18% zwischen der Gitterkonstanten des Kupfer-Gitters ( $k_fz$ ) und derjenigen des Cu-Teilgitters (ebenfalls  $k_fz$ ) im  $Cu_2O$  bewirkt in den ersten Wachstumsstadien eine tetragonale Verzerrung des Oxidgitters. Die Bildung von Stufenversetzungen mit Burgers-Vektoren  $\vec{b} \parallel$  Plättchenebene, die solche Spannungen im Oxidgitter ausgleichen, verläuft im Vergleich zum Dickenwachstum der Schicht wesentlich langsamer, so daß es zur Ausbildung eines metastabilen, tetragonal-pseudokubischen  $Cu_2O$  kommen kann.

<sup>2</sup> J. BÉNARD, *Oxydation des métaux*, Gauthier-Villars, Paris 1962.

#### Autoreferat

W. HÆRDI et N. LAKHOUA (Département de chimie minérale et analytique de l'Université de Genève), *Propriétés du verre sodocalcique et son application à la séparation de quelques radioisotopes*

Nous avons pu établir que des microbilles de verre (0,1–0,2 mm de diamètre) présentent, en milieux aqueux, une capacité d'échange moyenne de  $10^{-3}$  meq/g (p.ex.:  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ). Le même verre traité par une solution d'un acide fort voit sa capacité devenir négligeable (formation d'une couche de gel de silice). On peut «réactiver» celui-ci par un traitement au moyen d'une solution de NaOH. Par contre, traité par une solution de LiOH, il est possible d'adsorber, par une méthode de séparation statique,  $Na^+$  et  $Ca^{2+}$  ce qui n'est pas le cas pour un verre non traité<sup>1</sup>.

C'est dans ce même contexte que la séparation de  $Zn^{2+}$  et  $Hg^{2+}$  a été étudiée. Si à pH 6–10 l'adsorption de  $Zn^{2+}$  est d'environ 95% en une seule opération, celle de  $Hg^{2+}$  n'est que de 50% environ. Ce faible rendement est certainement dû à la présence (à ces pH) du complexe neutre  $Hg(OH)_2$ . C'est ainsi, qu'en formant avec l'éthylène-diamine des complexes cationiques (pH 6–10:  $HgEDAOH^+$  et  $Hg(EDA)_2^{2+}$ ), il nous a été possible d'augmenter le rendement de l'extraction d'environ 35% (soit 85% en une seule opération pour  $|Hg^{2+}|_i: 2,5 \cdot 10^{-6} - 1,5 \cdot 10^{-5} M$ )<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> N. LAKHOUA et W. HÆRDI, *Chimia* 25 (1971) 125–7.

<sup>2</sup> W. HÆRDI, E. GORGIA et N. LAKHOUA, *Helv. Chim. Acta*, sous presse.

#### Autoréfééré

R. GUT und K. GAUTSCHI (ETH Zürich), *pH-Messung in wasserfreiem Fluorwasserstoff* (kein Manuskript eingegangen).

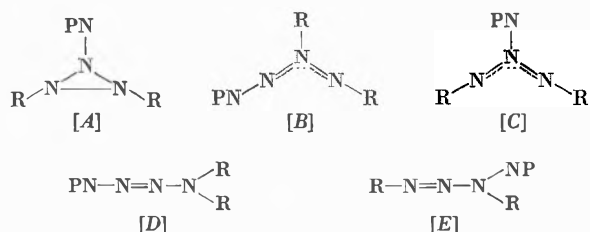
A. Merbach et J.-C. BÜNZLI (Université de Lausanne), *Composés d'addition des halogénures de niobium (V) et de tantalum (V). II: Stabilité relative des composés des chlorures avec quelques éthers, sulfures et nitriles* (als Kurze Mitteilung auf Seite 222 veröffentlicht).

J. BUFFLE, N. PARTHASARATHY et D. MONNIER (Université de Genève), *Influence de la constitution du milieu et des conditions opératoires sur la réponse des électrodes sélectives* (als Kurze Mitteilung auf Seite 223 veröffentlicht).

L. HOESCH, M. KAPPE, E. DUNKELBLUM und A. S. DREIDING (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Nitren-Azo-Addukte*

Bleitetraacetat-Oxidation von N-Aminophthalimid (PN-NH<sub>2</sub>) in Gegenwart von aromatisch und aliphatisch substituierten Azoverbindungen, wie Azobenzol [*cis*-(1a) und *trans*-(1b)], *p,p'*-Azotoluol [*cis*-(2a) und *trans*-(2b)], Azomethan (3), Azoäthan (4) und  $\alpha$ -Phenylazoäthan (5), führte zu 1:1-Addukten aus Azoverbindung und dem intermediär auftretenden Phthalimido-nitren (6, PN-N). Nach den IR- und NMR-Spektren liegen die Substituenten der Azoedukte und der Phthalimideteil unverändert in den Addukten vor. Die Adduktbildung muß demnach durch Verknüpfung des Nitrenstickstoffs aus 6 mit einem oder beiden N-Atomen des Azoeduktes zustande gekommen sein.

Für diese Verknüpfung müssen fünf Konstitutionstypen in Betracht gezogen werden, nämlich das Triaziridin [A], das 1-Phthalimidoazimin [B], das 2-Phthalimidoazimin [C], das 1-Phthalimidotriazin [D] und das 3-Phthalimidotriazin [E].



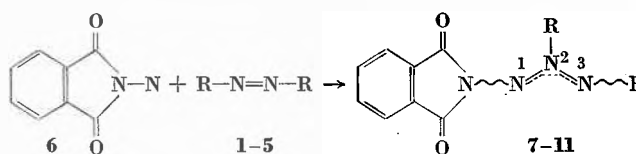
Jede dieser Konstitutionen könnte in mehreren Stereoisomeren auftreten, falls die Inversionsbarrieren der Ring-N-Atome im Typ [A] bzw. die Rotationsbarrieren um die N-N-Anderthalbbindungen in den dipolaren [B] und [C] und um die N-N-Doppelbindungen in [D] und [E] für die jeweilige Beobachtungsmethode genügend groß sind.

Addition des Nitrens (6) an 1a oder 1b führte zu Gemischen der isomeren Addukte 7a und 7b, wobei der Anteil an Nebenprodukt 7b ausgehend von 1b etwas höher war als bei der Reaktion von 6 mit 1a. Analog ergab 6 mit 2a oder 2b das Isomerenpaar 8a/8b und mit 3 das Isomerenpaar 9a/9b. Mit 4 und mit 5 wurde jeweils nur ein Addukt 10 bzw. 11 erhalten.

In den NMR-Spektren sämtlicher Addukte tritt Nichtäquivalenz der aus den Azoedukten stammenden Substituenten zutage. In allen Konstitutionstypen, außer den 1-Phthalimidoaziminen [B], können Stereoisomere auftreten, die eine Äquivalenz dieser Substituenten zeigen müßten. Bildung der Diarylphthalhydrazide bei Thermolyse der Addukte 7(a + b) und 8(a + b) macht die Konstitutionstypen [D] und [E] wenig wahrscheinlich, da sonst zweimalige, sich aufhebende Arylgruppenwanderung bei der Bildung und bei der Thermolyse von 7(a + b) und 8(a + b) stattgefunden haben müßte. Die jeweiligen Isomerenpaare sind thermisch leicht ineinander umwandelbar (7a  $\rightleftharpoons$  7b; 8a  $\rightleftharpoons$  8b; 9a  $\rightleftharpoons$  9b), womit die Paare als Stereoisomere des gleichen Konstitutionstyps angenommen werden können.

Aus diesen Überlegungen schränken sich die Strukturmöglichkeiten für die Addukte auf die stereoisomeren 1-Phthalimi-

doazimine [B] ein. Durch Vergleich der UV-Spektren von 7a bzw. 8a und von 7b bzw. 8b mit denen der zu [B] isoelektronischen *cis*- und *trans*-Azoxypyrenen läßt sich 7a und 8a eine 1-Phthalimidoazimin-Struktur mit *cis*- und 7b und 8b gleiche Konstitution mit *trans*-ständigen Arylsubstituenten zuordnen. Die Konfiguration am N1 der Aziminkette muß noch offenbleiben, wobei *trans*-Stellung des Phthalimidosubstituenten relativ zum Arylsubstituenten am N2 aus sterischen Gründen wahrscheinlicher erscheint. Aus Gründen der Analogie bei der Bildung und in den Eigenschaften wird auch für 9a und 9b, 10 und 11 eine 1-Phthalimidoazimin-Struktur angenommen.



Für 9a läßt sich aus der Nichtäquivalenz der Methylgruppen und auf Grund eines aus Röntgenphotographie (J. CHESICK und J. D. DUNITZ, ETH Zürich) abgeleiteten zweizähligen Symmetrieelements eine Triaziridinstruktur [A] definitiv ausschließen, während diese Symmetrieeigenschaft dem als planar anzunehmenden Azimingerüst zukommen sollte. Für 9a wird eine 1-Phthalimidoaziminstruktur [B] zusätzlich durch eine kleine Methyl-Methylkopplung ( $J = 1$  Hz) im NMR-Spektrum von 9a gestützt.

Autoreferat

PAUL MÜLLER (Département de Chimie Organique, Université de Genève), *Chromsäure-Oxydation in der Benzocyclobutenol-Reihe*

Die Reaktionsgeschwindigkeit von Benzocyclobutenol und von verschiedenen Modellverbindungen in der Chromsäureoxydation in 90 prozentigem Eisessig wurde bei 25° gemessen. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Chromsäureoxydation von Benzocyclobutenol in 90 prozentigem Eisessig, 25°. Buffer: 0,01 M KOAc

| Alkohol                                    | $k_2$ [M <sup>-1</sup> , min <sup>-1</sup> ] |
|--------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Benzocyclobutenol                          | 1,34                                         |
| 1-Indanol <sup>1</sup>                     | 7,28                                         |
| 1-Tetralol                                 | 11,5                                         |
| 1-Benzosuberol                             | 2,26                                         |
| 1-Benzocyclooctenol                        | 0,49                                         |
| 4,6-Dimethylbenzocyclobutenol <sup>1</sup> | 4,28                                         |
| 3,4,5,6-Tetramethylbenzocyclobutenol       | 11,6                                         |
| 1-Phenyl-äthanol <sup>1</sup>              | 0,78                                         |
| 1-(4-Methylphenyl)-äthanol <sup>1</sup>    | 1,37                                         |

Das Geschwindigkeitsprofil der unsubstituierten Benzocyclobutenole zeigt eine erhebliche Reaktivität für den 5- und 6-Ring, während sowohl der kleinere 4- als auch die größeren 7- und 8-Ringe bedeutend weniger reaktiv sind. Die Hauptursache für dieses Verhalten dürfte im Falle von Benzocyclobutenol in der Ringspannung im ketonartigen Übergangszustand liegen<sup>1</sup>. Im Benzosuberol und im Benzocyclooctenol ist die Carbonylgruppe aus der Ringebene herausgedreht, was zu einer Verminderung der Konjugation und damit zu einer niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit führt.

Methylsubstituenten beschleunigen die Reaktion von Benzocyclobutenol im gleichen Ausmaße wie diejenige von 1-Phenyl-äthanol. Die geringe Reaktivität von Benzocyclobutenol kann daher nicht auf Resonanzhinderung im 4-Ring zurückgeführt werden.

<sup>1</sup> P. MÜLLER, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1869.

Der niedrigen Reaktivität von Benzocyclobutenol in der Oxydation entspricht eine noch ausgeprägtere Reaktionsträgheit in der Solvolyse des 1-Chlorbenzocyclobutens im Vergleich zu den höheren Homologen. Andererseits verläuft die Semicarbazonebildung, bei der sich die Hybridisierung am reagierenden Kohlenstoff von  $sp^2$  zu  $sp^3$  ändert, beim Benzocyclobutenon schneller als bei den homologen Ketonen. Eine weitergehende Interpretation des Geschwindigkeitsprofils der Semicarbazonebildung ist vorläufig nicht möglich, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht notwendigerweise bei allen Substraten im nukleophilen Angriff auf die Carbonylgruppe besteht.

Die Verminderung der Oxydationsgeschwindigkeit durch Spannung im entstehenden Keton, wie sie im Falle des Benzocyclobutenols gefunden worden ist, füllt eine Lücke in der Argumentation zugunsten des allgemein akzeptierten Reaktionsmechanismus aus<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> A. K. AWASTHY, JAN ROCEK und R. M. MORIARTY, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 5400.

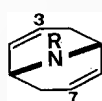
<sup>3</sup> Eine ausführliche Publikation ist in Vorbereitung.

Autoreferat<sup>3</sup>

C. W. JEFFORD, W. WOJNAROWSKI et F. DELAY (Université de Genève), *La réactivité des dérivés chlorés du Bicyclo (3.2.1)-octène* (kein Manuskript eingegangen).

C. GANTER und R. E. PORTMANN (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Untersuchungen in der Azabicyclononan- und Azatricyclodecan-Reihe*

Ausgehend von *trans*, *anti*, *trans*-1,2,5,6-Tetrabromocyclooctan (2), welches aus 1,5-Cyclooctadien (1) durch Behandlung mit Brom dargestellt werden kann<sup>1</sup>, erhält man bei der Umsetzung mit Ammoniak 9-Azabicyclo [3.3.1] nonadien-(2,6) (3).



- 3 R = H  
4 R = SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
5 R = CHO

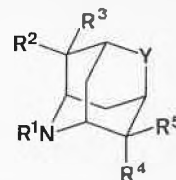
Aus dem entsprechenden Sulfonamid 4 lassen sich durch Oxymerkurierung und Jododemercurierung der aus 6 erhaltenen Dijodomercuriverbindung 7 die drei an C-4 und C-8 isomeren 2-Oxa-6-aza-adamantan-dijodide 8, 9 und 10 gewinnen. Ausschließlich das Isomere 8 entsteht durch Behandlung von 4 mit Quecksilberoxid und Jod. Alle drei Dijodide (8, 9 und 10) wurden über das Sulfonamid 11 zum unsubstituierten 2-Oxa-6-aza-adamantan (12) reduziert. Durch anschließende N-Methylierung gelangte man zum bereits bekannten, jedoch auf anderem Wege synthetisierten, N-Methyl-derivat 13<sup>2</sup>.

Einen weiteren Zugang zu 13 liefert die Umsetzung des bicyklischen Formamids 5 mit Brom und Kaliumhydroxid zum trizyklischen Dibromid 14, welches anschließend reduktiv zu 13 umgewandelt werden kann. Aus 13 läßt sich über das Urethan 15 leicht unsubstituiertes 2-Oxa-6-aza-adamantan (12) darstellen.

Behandlung des bicyclischen Formamids 5 mit Schwefeldichlorid führt zum Dichlorid 16 mit einer 2-Thia-6-aza-adamantan-Struktur. Durch Umsetzung von 16 mit Natriumjodid gelangt man zum entsprechenden Dijodid 17. Beide Dihalogeneide liefern durch Reduktion N-Methyl-2-thia-6-aza-adamantan (18), aus welchem über das Urethan 19 die entsprechende unsubstituierte Verbindung 20 dargestellt werden kann.

<sup>1</sup> G. EGLINTON, W. McCRAE, R. A. RAPHAEL und J. A. ZABKIEWICZ, *J. Chem. Soc. (C)* 1969, 474; G. FERGUSON, D. D. MACNICOL, W. OBERHANSLI, R. A. RAPHAEL und J. A. ZABKIEWICZ, *Chem. Commun.* 1968, 103.

<sup>2</sup> H. STETTER und R. MEHREN, *Liebigs Ann. Chem.* 709 (1967) 170.



|                | Y | R <sup>1</sup>                                | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup> | R <sup>4</sup> | R <sup>5</sup> |
|----------------|---|-----------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 6 <sup>a</sup> | O | SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | HgOAc          | H              | HgOAc          | H              |
| 7 <sup>a</sup> | O | SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | HgJ            | H              | HgJ            | H              |
| 8              | O | SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | J              | H              | J              | H              |
| 9              | O | SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | J              | H              | H              | J              |
| 10             | O | SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | H              | J              | H              | J              |
| 11             | O | SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | H              | H              | H              | H              |
| 12             | O | H                                             | H              | H              | H              | H              |
| 13             | O | CH <sub>3</sub>                               | H              | H              | H              | H              |
| 14             | O | CHO                                           | Br             | H              | Br             | H              |
| 15             | O | CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H              | H              | H              | H              |
| 16             | S | CHO                                           | Cl             | H              | Cl             | H              |
| 17             | S | CHO                                           | J              | H              | J              | H              |
| 18             | S | CH <sub>3</sub>                               | H              | H              | H              | H              |
| 19             | S | CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H              | H              | H              | H              |
| 20             | S | H                                             | H              | H              | H              | H              |

<sup>a</sup> In 6 und 7 sind möglicherweise die Substituenten R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> bzw. R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> vertauscht. Die vorliegenden Resultate erlauben noch keine eindeutige Zuordnung.

Einführung einer Sauerstoff- bzw. einer Schwefelbrücke zwischen C-3 und C-7 der bicyklischen Dien-derivate 4 und 5 erlaubt es somit, in einfacher Weise und guten Ausbeuten sowohl zu C-4, C-8 und N-6 substituierten als auch unsubstituierten 2-Oxa- bzw. 2-Thia-6-aza-adamantanten zu gelangen.

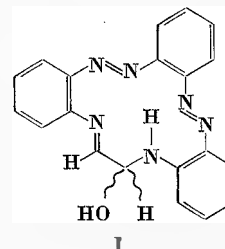
Eine ausführliche Beschreibung der Versuche wird in den *Helvetica Chimica Acta* erfolgen.

Autoreferat

P. MÜLLER, E. HERZOG, G. ENGLERT, M. MÜLLER und A. FÜRST (Hoffmann-La Roche AG, Basel), *Die Synthese von 19-Hormonsteroiden* (kein Manuskript eingegangen).

P. SKRABAL und H. ZOLLINGER (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich), *Über ein homoaromatisches Hexaaza [14] annulen*<sup>1</sup>

Im Rahmen von Untersuchungen der Konjugation in makrozyklischen Aza-Verbindungen mit Annulen-Perimetern wurde 11,12-Dihydro-12-hydroxytribenzo [c,g,m]-1,2,5,6,9,12-hexaazacyclotetradecine (1) synthetisiert. Die Struktur von 1 folgt aus spektroskopischen und analytischen Daten. Das Carbinolamin-CH-Proton in 1 absorbiert im Vergleich zu den entsprechenden Protonen in einer offenkettigen Referenzverbindung um 3,52 ppm bei tieferem Feld. Diese Beobachtung kann, da der Makrozyklus – wie aus Molekülmodellen ersichtlich – planar ist, nur durch Annahme eines induzierten diamagnetischen Ringstromes im 14gliedrigen Perimeter verstanden werden.



<sup>1</sup> P. SKRABAL und H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1069.

1 wird im Gegensatz zu gewöhnlichen Carbinolaminen durch Säure nicht hydrolisiert, sondern in das Salz von Tribenzo-[c,g,m]-1,2,5,6,9,12-hexaazacyclotetradecine übergeführt.

Ein weiterer Hinweis auf starke Homokonjugation in 1 ergibt sich aus elektronenspektroskopischen Vergleichen.

Autoreferat

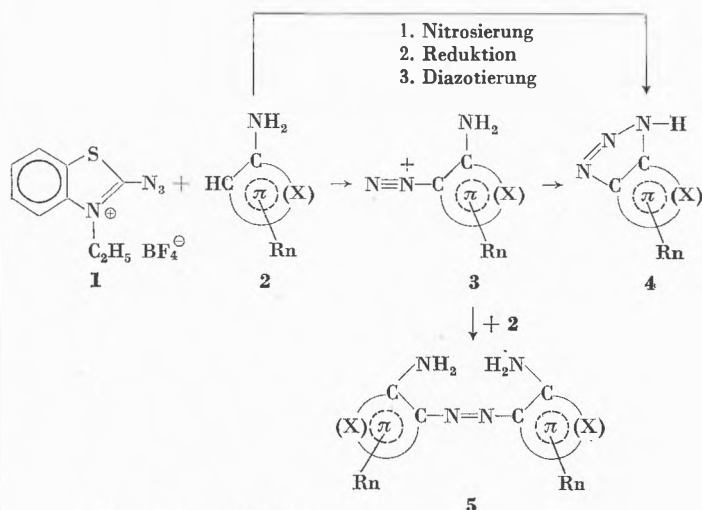
W. BROECKX et C. W. JEFFORD (Université de Genève), *Les molécules bicyclique pontées fluorées, aspect synthétique* (kein Manuskript eingegangen).

L. ZIRNGIBL, TH. WAGNER-JAUREGG, C. W. PARIS, O. AHMED und E. PRETSCH (Siegfried AG, Zofingen), *Neuartige Addukte aus Maleiminiden und Schiff-Basen: durch «dipolare Spiro-Bis-addition»* (als Kurze Mitteilung auf Seite 227 veröffentlicht).

D. PORRET et J. HABERMEIER (Ciba-Geigy AG, Basel), *Oxyalkylation d'hydantoinés monocycliques au moyen de combinaisons époxydées* (kein Manuskript eingegangen).

H. BALLI und L. FELDER (Institut für Farbenchemie der Universität Basel), *Kondensierte v-Triazole durch Diazogruppenübertragung auf aromatische und heteroaromatische Amine*<sup>1,2</sup>

Es konnte gezeigt werden, daß heterozyklische Azidiniumsalze wie 2-Azido-3-äthyl-benzthiazoliumfluoroborat 1 auf



heteroaromatische und aromatische Amine der allgemeinen Konstitution 2 eine Diazogruppe übertragen, wobei als Endprodukte kondensierte Triazole 4 entstehen und die Stufe des o-Amino-diazoniumsalzes 3 durchlaufen wird. In gewissen Fällen ist es möglich, 3 mit 2 abzufangen, so daß o-Amino-azofarbstoffe 5 direkt zu synthetisieren sind. Die bisherige Synthesemethode für 4 bestand in drei Teiloperationen.

Als Substrate wurden die in Tabelle 1 aufgeführten Modellamine eingesetzt.

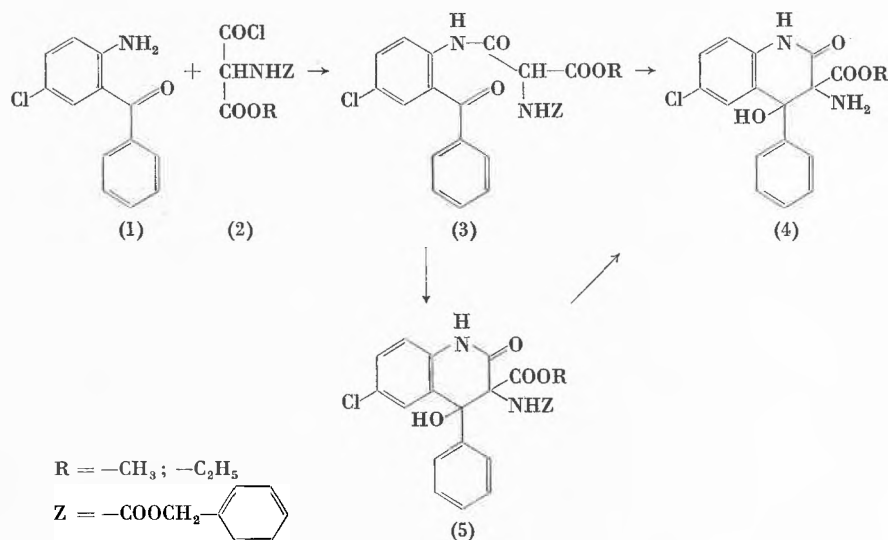
Tabelle 1. v-Triazole durch Diazogruppenübertragung

| Substrat                          | v-Triazol                                      | Ausbeute (%) |
|-----------------------------------|------------------------------------------------|--------------|
| 3-Phenyl-5-amino-isothiazol       | 3-Phenyl-isothiazolo-[4.5-d]-v-triazol         | 80           |
| 1-Phenyl-3-methyl-5-amino-pyrazol | 4-Phenyl-6-methyl-pyrazolo [3.4-d]-v-triazol   | 80           |
| 3-Phenyl-5-amino-isoxazol         | 3-Phenyl-isoxazolo-[4.5-d]-v-triazol           | 81           |
| 2.6-Diaminopyridin                | 5-Amino-v-triazolo-[4.5-b] pyridin             | 80           |
| 4.6-Diaminopyrimidin              | 7-Amino-v-triazolo-[4.5-d] pyrimidin           | 11           |
| 2.4.6-Triaminopyrimidin           | 5.7-Diamino-v-triazolo-[4.5-d] pyrimidin       | 95           |
| 2-Aminoindol                      | v-Triazolo [4.5-b] indol                       | 57           |
| 2-Aminonaphthalin                 | Naphtho [1.2-d]-v-triazol                      | 70           |
| N,N-Dimethylanilin                | (p-Dimethylamino-benzol-diazonium-fluoroborat) | 70           |

Bei ungenügender Aktivierung der heteroaromatischen Amine wird das Azidiniumsalz 1 in Nebenreaktionen verbraucht, wie der Versuch der Diazogruppenübertragung auf 2- und 4-Aminopyridin sowie 1-Phenyl-4-amino-v-triazol zeigte. Autoreferat

A. SZENTE, A. WALSER und J. HELLERBACH (F. Hoffmann-La Roche AG, Basel), *Ringverweiterung von Carbostyrylen*

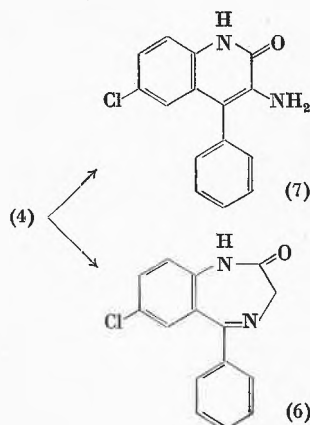
Bei der Acylierung des Amino-benzophenons (1) mit Malonsäure-halbesterechlorid (2) wird das entsprechend substituierte Benzophenon-Derivat (3) erhalten. Dieses liefert nach der solvolytischen Entfernung der Carbobenzyloxygruppe eine Verbindung der nach NMR- und IR-Spektren die Konstitution eines Carbostyryls der Formel (4) zukommen muß. Zur gleichen Verbindung (4) gelangt man auch, wenn (3) mit Triäthylamin in



<sup>1</sup> Wird in *Helv. Chim. Acta* publiziert.

<sup>2</sup> Teil des vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung subventionierten Forschungsprojektes Nr. 2.187.69.

das Carbostryl-Derivat (5) übergeführt und dieses mit HBr/Eisessig behandelt wird.

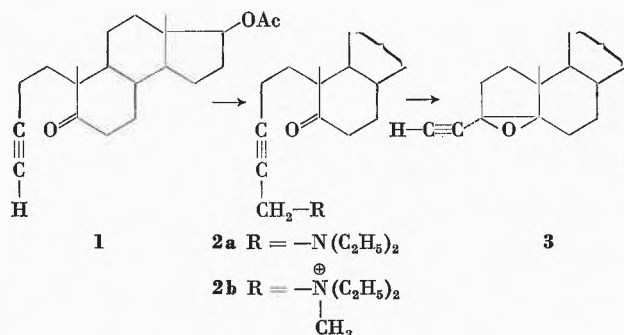


Es hat sich nun bald gezeigt, daß diese neuen Carbostryle (4) in sehr guten Ausbeuten in das entsprechende 1,4-Benzodiazepin (6) umgelagert werden können.

Schon bei der thermischen Behandlung von (4), besser jedoch unter schwach sauren Bedingungen, z.B. beim Erwärmen in Toluol/Eisessig auf 60 bis 70°, wird das Benzodiazepin in guten Ausbeuten erhalten. Wird dagegen (4) mit starken Basen auch unter absoluten Bedingungen behandelt, findet eine Eliminierung der Hydroxy- und Carboxygruppe statt unter Bildung des Aminocarbostryls der Formel (7) *Autoreferat*

H. KAUFMANN und J. KALVODA (Ciba-Geigy AG, Basel),  
Zyklisationsreaktionen von Acetylenketonen

Das aus 4,5-Oxido-testosteron durch die Acetylenketonfragmentierung<sup>1</sup> zugängliche A-Secosteroid 1 kann unter wasserfreien Bedingungen mit Formaldehyd und Diäthylamin in Gegenwart von Cu(II)-acetat zu der Mannich-Base 2a kondensiert werden, ohne daß ein Angriff in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe stattfindet<sup>2</sup>. Die Behandlung der mit Methyljodid quaternisierten Verbindung 2b mit K-tert.butylat in tert. Butanol ergibt in sehr guter Ausbeute das Produkt 3. Die Reaktion verläuft stereospezifisch und liefert ausschließlich das Produkt mit der 3 $\alpha$ -Äthinyl-3 $\beta$ ,5 $\beta$ -oxido-Struktur im Ring A. Diese Konfiguration konnte durch NMR-Spektren und Vergleiche mit partial-synthetisch hergestellten Vergleichspräparaten bewiesen werden. Der Mechanismus dieser neuen Ringschlußreaktion wurde diskutiert.



<sup>1</sup> A. ESCHENMOSER, D. FELIX und G. OHLOFF, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 708; J. SCHREIBER *et al.*, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2101; M. TANABE *et al.*, *Tetrahedron Letters* 1967, 3739, 3943.

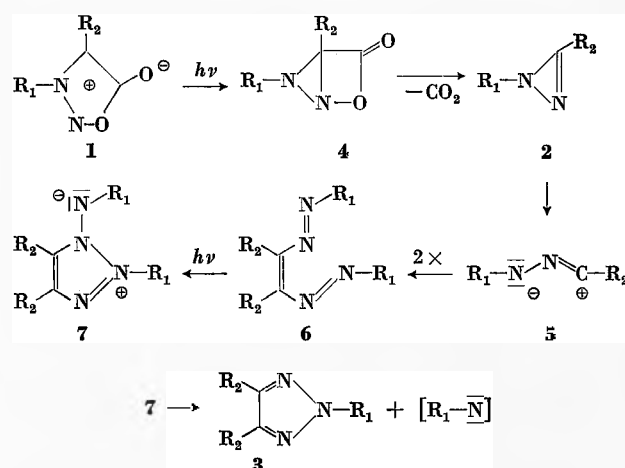
<sup>2</sup> J. A. GAUTHIER, M. MIOUQUE und L. MASCIER-DEMAGNY, *C. R. Acad. Sci.* 264 C (1967) 778.

*Autoreferat*

G. KAUPP (Universität Freiburg im Breisgau), *Zweistufige Singulett-Photocycloadditionen* (als Kurze Mitteilung auf Seite 230 veröffentlicht).

M. MÄRKY (Chemisches Institut der Universität Zürich), *Zur Photochemie von stickstoffhaltigen kleinen Ringen*

Bei der Bestrahlung von 3,4-Diphenylsydnon (1a) in Dioxan hinter Pyrex mit einem Quecksilberhochdruckstrahler erhält man nicht das kürzlich von CHINONE, HUSEYA und OHTA<sup>1</sup> angegebene 1,3-Diphenyldiazirin (2a), sondern 2,4,5-Triphenyl-1,2,3-triazol (3a)<sup>2</sup>. Bestrahlung von 3-p-Tolyl-4-phenylsydnon (1b) liefert in analoger Reaktion 2-p-Tolyl-4,5-diphenyl-1,2,3-triazol (3b). Bestrahlt man eine Mischung aus 1b und 3,4-Di-p-tolylsydnon (1c) (Verhältnis 1:1), so isoliert man neben 3b und 2,4,5-Tri-p-tolyl-1,2,3-triazol (3c) als Hauptprodukt 2,4-Di-p-tolyl-5-phenyl-1,2,3-triazol (3d), welches das erwartete Kreuzprodukt darstellt. Diese Befunde sprechen dafür, daß im ersten Schritt ein disrotatorischer Ringschluß von 1 zu 4 eintritt, welcher unter CO<sub>2</sub>-Elimination intermediär 1,3-Diaryl-diazirine (2) liefert, welche anschließend in 1,3-Diarylnitrilimine (5) übergehen können. Die postulierten (5) lassen sich mit Inden oder Acetylendicarbonyldimethylester abfangen (vgl. auch<sup>3,6</sup>). Ein analoger Mechanismus zur Bildung eines 3-Aryl-thiazirins aus 4-Aryl-1,3,2-oxathiazolium-5-oxide wurde kürzlich diskutiert<sup>3</sup>.



Auf bisher unbekannte Weise reagieren zwei Moleküle 5 zu Bisarylazostilbenen (6) weiter, die unter den Photolysebedingungen zu mesoionischen 1-Arylimino-2,4,5-triaryl-1,2,3-triazolen (7) zyklisieren (vgl. <sup>4,5</sup>). Unter Abspaltung von Arylnitren kann 7 zu 3 weiterreagieren.

<sup>1</sup> A. CHINONE, Y. HUSEYA und M. OHTA, *Bull. Chem. Soc. Japan* 43 (1970) 2650.

<sup>2</sup> M. MÄRKY, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) im Druck.

<sup>3</sup> H. GOTTHARDT, *Tetrahedron Letters* 1971, 1277.

<sup>4</sup> C. S. ANGADIYAVAR, K. B. SUDHAKARAN und M. V. GEORGE, *ibid.* 1971, 633.

<sup>5</sup> C. WINTNER, *ibid.* 1970, 2275.

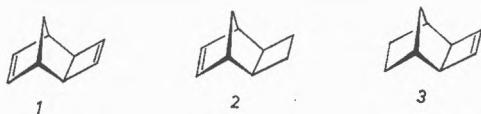
<sup>6</sup> R. HUISGEN, M. SEIDEL, G. WALLBILICH und H. KNUPFER, *Tetrahedron* 17 (1962) 3.

*Autoreferat*

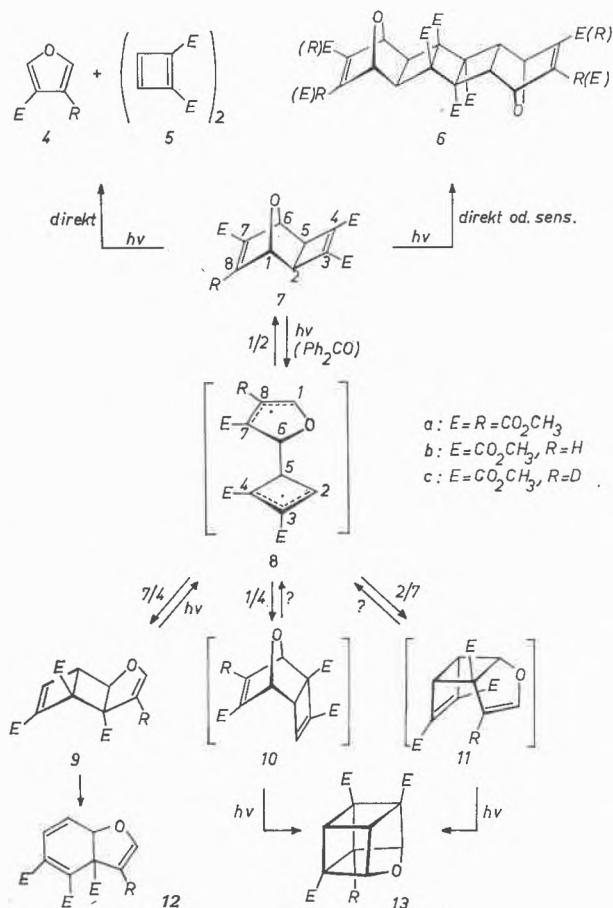
W. EBERBACH (Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg im Breisgau), *Photolyse und Thermolyse überbrückter 1,5-Diene*

In den Elektronenspektren verschiedener, vor allem Methyl-ester-substituierter Derivate des Tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>] nonadiens 1 sind die längstwelligen Absorptionsmaxima bzw. Absorptionsschultern gegenüber denen der entsprechenden Dihydroverbindungen des Typs 2 und 3 stets um 20 bis 30 nm bathochrom verschoben. Da eine Überlappung der  $\pi$ -Orbitale der beiden C=C-Doppelbindungen in 1 wegen ihrer Anordnung zueinander ausgeschlossen ist, muß diese Rotverschiebung auf eine Wechsel-

selwirkung der zwei  $\pi$ -Elektronensysteme über die  $\sigma$ -Bindungen hinweg<sup>1</sup> zurückgeführt werden. Dafür spricht auch das Ergebnis der photoelektronenspektroskopischen Untersuchung an dem unsubstituierten 1,5-Dien 1<sup>2</sup>: die  $\sigma$ -Kopplung zwischen den  $\pi$ -Orbitalen der C=C-Doppelbindungen beträgt 1,15 eV (Lage der Banden: 8,65 und 9,80 eV).



Diese für 1,5-Diene ungewöhnlichen spektroskopischen Daten waren Anlaß, das Verhalten von Derivaten des *exo*-Tricyclus 1 bei Lichtanregung zu untersuchen<sup>3</sup>. Besonders interessant erwies sich dabei die Photochemie<sup>4</sup> der thermisch bis mindestens 200° stabilen 9-Oxa-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nonadiene 7a-7c<sup>6</sup>.



Die direkte Belichtung von 7a-7c mit Licht der Wellenlänge > 230 nm führt überwiegend zu Fragmentierungsreaktionen

(Bildung der Furane 4a-4c und von Isomergemischen des dimeren Cyclobutadien-Derivats 5) und Dimerisierungen (Bildung von 6a-6c).

Mit Licht der Wellenlänge > 280 nm treten in geringer Menge noch zusätzlich die gegenüber energiereicher Strahlung unbeständigen Trizyklen 9a-9c auf, die bei sensibilisierter Anregung Hauptprodukte sind. Mit Benzophenon als Sensibilisator erhält man neben den Dimeren 6a-6c die Photoisomeren 9a-9c (50 bis 60%) und 13a-13c (etwa 15%), deren Bildung wir folgendermaßen deuten: Spaltung der Bis-allylbindung C-1/C-2 zu dem durch Estergruppen stabilisierten Bisallylradikal 8 und nachfolgende Bindungsbildung zwischen (i) den C-Atomen 4 und 7 zu 9a-9c und (ii) den C-Atomen 1 und 4 zu 10a-10c und/oder den C-Atomen 2 und 7 zu 11a-11c; die für eine intramolekulare Zyklisierung sehr günstige Anordnung der C=C-Doppelbindungen sowohl in 10 als auch in 11 erklärt, daß hierbei nicht eines oder beide dieser 1,5-Diene Endprodukte der Photolyse von 7 sind, sondern die Abkömmlinge des 9-Oxa-homokubans 13a-13c.

Die Umwandlung 7 → 9 ist reversibel: die direkte oder die sensibilisierte Anregung von 9a-9c liefert – in allerdings wenig spezifischer Reaktion – neben den Dihydro-benzofuranen 12a-12c die *exo*-Trizyklen 7a-7c in Ausbeuten bis zu 10%.

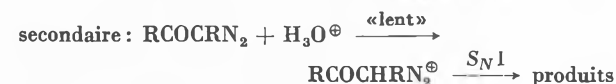
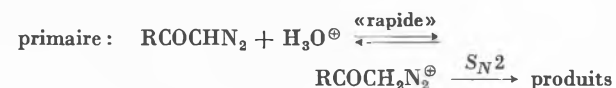
Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für großzügige Unterstützung.

Autoreferat

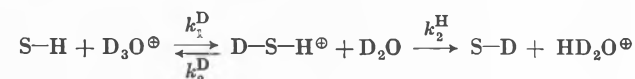
G. FRATER (Givaudan-Esrolco AG, Zürich) und O. P. STRAUSS (University of Edmonton, Canada), *Oxiren als Zwischenprodukt der photochemischen Wolff-Umlagerung* (kein Manuskript eingegangen).

H. DAHN et R. MALHERBE (Institut de Chimie organique de l'Université de Lausanne), *Mécanisme de protonation des diazocétones primaires*

L'hydrolyse des  $\alpha$ -diazocétones, -esters, et -sulfones primaires a lieu selon le mécanisme A-2 (protonation «rapide» et réversible, suivie d'une décomposition bimoléculaire de l'ion diazonium intermédiaire). Par contre, les composés secondaires correspondants sont hydrolysés selon le mécanisme A-S<sub>E</sub>2 (protonation «lente» déterminant la vitesse de réaction, suivie d'une décomposition rapide)<sup>1</sup>:



Il est possible de comparer les vitesses de la première étape de ces réactions, parce que dans les cas primaire, l'échange isotopique de l'hydrogène est suffisamment lent pour être mesuré<sup>2</sup>.



|                                     |                                              |
|-------------------------------------|----------------------------------------------|
|                                     | $k \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ |
| S-T + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> | 2,99 ± 0,36                                  |
| S-D + H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> | 4,70 ± 0,19                                  |
| S-H + D <sub>3</sub> O <sup>+</sup> | 15,0 ± 0,7                                   |

(S = CH<sub>3</sub>COCN<sub>2</sub>-) (0°; eau)

<sup>1</sup> H. DAHN, H. GOLD, M. BALLENEGGER, J. LENOIR, G. DIDERICH et R. MALHERBE, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 2065.

<sup>2</sup> J. P. LERESCHE, Thèse, Lausanne 1965.

<sup>1</sup> R. HOFFMANN, E. HEILBRONNER und R. GLEITER, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 706; R. C. COOKSON, J. HENSTOCK und J. HUDEC, *ibid.* 88 (1966) 1060; J. HUDEC, *Chem. Commun.* 1970, 829.

<sup>2</sup> R. BOSCHI, W. EBERBACH, E. HEILBRONNER, H. PRINZBACH und V. HORNING, in Vorbereitung.

<sup>3</sup> W. EBERBACH und H. PRINZBACH, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2490; W. EBERBACH und H. PRINZBACH, in Vorbereitung.

<sup>4</sup> W. EBERBACH, M. ARGUELLES-PERROUD und H. PRINZBACH, in Vorbereitung.

<sup>5</sup> W. EBERBACH und H. PRINZBACH, *Chimia* 21 (1967) 588; H. PRINZBACH, M. ARGUELLES, P. VOGEL und W. EBERBACH, *Angew. Chem.* 79 (1967) 1103; M. ARGUELLES, Dissertation, Universität Lausanne, 1970.



En combinant plusieurs mesures d'échange isotopique, on peut calculer à l'aide d'équations de l'état stationnaire et de la relation de SWAIN, les effets isotopiques<sup>3,4</sup>:

$$k_2^H/k_2^D = 3,50 \quad \text{et} \quad k_1^H/k_1^D = 1,10$$

On obtient également la vitesse de protonation  $k_1^H = 22,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . La comparaison avec la vitesse de protonation de la diazo-2-butanone-3 secondaire (identique à la vitesse globale d'hydrolyse), montre une différence faible:  $k_1^H = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Il apparaît donc que la différence de mécanisme entre diazocétones primaires et secondaires provient de différences dans les vitesses de déprotonation et surtout de décomposition de l'ion diazonium.

<sup>3</sup> A. J. KRESGE et Y. CHIANG, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 4411.

<sup>4</sup> C. G. SWAIN, E. C. STIVERS, J. F. REUWER et L. J. SCHAAD, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 5885.

#### Autoreferat

H. DAHN et G. DIDERICH (Institut de Chimie organique de l'Université de Lausanne), *Mécanisme d'hydrolyse acide des diazoalcanes*

Les diaryl-diazoalcanes  $\text{ArCN}_2\text{Ar}'$  sont hydrolysés en milieu acide selon le mécanisme  $A-S_E2$  (protonation déterminant la vitesse de réaction). Etant donné la différence mécanistique entre diazocétones, diazoesters et autres diazoalcanes désactivés secondaires (mécanisme  $A-S_E2$ )<sup>1</sup> et primaires (mécanisme  $A-2$ ) pour la même réaction<sup>2</sup>, nous avons déterminé le mécanisme de l'hydrolyse acide de quelques monoaryldiazométhanes  $\text{ArCHN}_2$  (I), du diazoéthane (II) et du diazométhane (III).

Pour le *p*-nitrophényl-diazométhane (Ia), le *p*-chlorophényl-diazométhane (Ib) et le phényl-diazométhane (Ic), hydrolysés par l'acide perchlorique dans le mélange dioxane-eau 60 : 40 v/v, le mécanisme  $A-S_E2$  a été prouvé sur la base des arguments suivants: absence d'échange H-D lors de l'hydrolyse acide; effet isotopique cinétique du solvant  $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 2,81$  (Ia; 20°) resp. 2,62 (Ib; 0°) resp. 2,64 (Ic; 0°); catalyse acide générale (Ia; la détermination de la loi de la catalyse de BRØNSTED fournit  $\alpha_B = 0,69$ ). Pour II et III, réagissant trop rapidement, seule l'absence d'échange H-D en milieu aqueux acide a pu être avancée en faveur du mécanisme  $A-S_E2$ .

D'autre part, par des mesures dans les mélanges  $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$  selon GOLD<sup>3</sup> et KRESGE<sup>4</sup> on évalue un coefficient  $\alpha_i = 0,49$  pour la réaction d'hydrolyse acide de Ia. Le coefficient  $\alpha_i$  est une mesure du degré de transfert de proton dans l'état de transition. Pour Ia  $\alpha_i$  (0,49) est donc inférieur à  $\alpha_B$  (0,69) (voir ALBERY<sup>5</sup>). Au moyen de mesures dans des mélanges  $\text{H}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$  on a séparé pour l'hydrolyse acide de Ia l'effet isotopique global,  $k_{\text{H}_2\text{O}}/k_{\text{D}_2\text{O}} = 2,81$ , en effet isotopique primaire,  $(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_I = 3,76$  et effet isotopique secondaire  $(k_{\text{H}}/k_{\text{D}})_{II} = 0,75$ .

En admettant une valeur de 0,7 pour l'effet isotopique secondaire (estimation probablement trop basse), on calcule pour II et III, sur la base des effets isotopiques primaires mesurés de 2,7 respectivement 1,4, des effets isotopiques globaux (effets isotopiques cinétiques du solvant) de 1,9 respectivement de 1. Ces valeurs, ainsi que l'absence d'échange H-D, sont en accord avec le caractère  $A-S_E2$  de ces hydrolyses.

<sup>1</sup> R. A. MORE O'FERRAL, *Adv. Physic. Org. Chem.* 5 (1967) 331.

<sup>2</sup> H. DAHN, H. GOLD, M. BALLENEGGER, J. LENOIR, G. DIDERICH et R. MALHERBE, *Helv. Chim. Acta* 51 (1968) 2065.

<sup>3</sup> A. J. KRESGE, *Pure & Appl. Chem.* 8 (1964) 243.

<sup>4</sup> V. GOLD, *Adv. Physic. Org. Chem.* 7 (1969) 259.

<sup>5</sup> W. J. ALBERY et N. CAMPBELL, *Abstracts of the Chemical Society Meeting, Canterbury* (1970).

#### Autoreferat

H. MOLL et L. DUC (Université de Lausanne), *Mise en évidence d'une participation inattendue de la fonction carboxyle au moyen de I' [<sup>18</sup>O]* (kein Manuskript eingegangen).

M. MARCANTONATOS et L. GENOUD (Université de Genève et Ciba-Geigy S.A., Monthey), *Auto-association, scission et action du 0,0-diméthyle-2,2-dichlorovinyle-phosphate (DDVP) sur l'oxydation perborique de l'indole* (kein Manuskript eingegangen).

E. FORTE et M. COSANDEY (ETH Lausanne), *Etude d'un amplificateur moléculaire monotherme à charbon et oxyde d'étain* (als Kurze Mitteilung auf Seite 234 veröffentlicht).

K. LOTH (ETH Zürich), *Chlorierte Phenoxyradikale* (kein Manuskript eingegangen).

K. SCHMID (Universität Zürich), *Zur Dienimin-Anilin-Umlagerung* (kein Manuskript eingegangen).

C. WENTRUP, K. WILCZEK and C. MAYOR (Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne), *Rearrangements of Aromatic Carbenes and Nitrenes\**

Phenylcarbene and tropylidene (cycloheptatrienylidene) interconvert in the gas-phase, and the isomerisation of diphenylcarbene to fluorene involves a ring expansion-ring contraction cycle<sup>1</sup>. Phenyl-4-pyridylcarbene gives exclusively 2-azafluorene by a similar ring expansion - ring contraction mechanism. A <sup>14</sup>C-labelling study to determine which ring undergoes expansion is in progress. Phenyl-2-pyridylcarbene undergoes carbene insertion into the 2,3-pyridine bond exclusively, giving rise to carbazole<sup>2</sup>; the alternative products, 4-azafluorene and pyrido[2,1-b]isoindole, which could be formed by insertion into the 1,2-pyridine bond or into the benzene ring, respectively, were not produced to any detectable extent even at 900°C. The mass spectra of the diaryldiazomethanes are similar to those of the corresponding fluorenes or azafluorenes, suggesting that rearrangements similar to the thermal ones may take place by electron impact.

The phenyl-2-pyrimidylcarbene generated by pyrolysis of 3-phenyl-5,7-dimethyltetrazolo[1,5-a]pyrimidine apparently undergoes ring contraction to 1-phenylethynyl-3,5-dimethylpyrazole [mp 83-85°. M<sup>+</sup> 196, IR: 2210 cm<sup>-1</sup>, NMR (CCl<sub>4</sub>): τ 7,41 (s, 3H), 7,34 (s, 3H), 3,28 (s, 1H), 2,5 (arom. 5H)]. The instability of this compound has precluded a complete identification.

Phenylnitrene and 2-pyridylcarbene interconvert thermally through a 2-azatropylidene intermediate<sup>3</sup>, thus giving identical products. The mass spectra of phenyl azide and *v*-triazolo[1,5-a]pyridine (precursor of 2-pyridylcarbene) are also identical, suggesting interconversion of the «nitrene» and «carbene» ions<sup>2,3</sup>. Substituted phenyl azide ions show no Hammett-correlation for the (M-28)<sup>+</sup> formation. This would normally be taken as evidence for rearranged azide ions, but it is hardly so in the present case, since the mass spectra of *m*- and *p*-methoxyphenyl azides, for example, are very different, and furthermore there is no Hammett-correlation for the thermal nitrene formation either<sup>4</sup>. The unsubstituted phenyl azide ion was shown by <sup>15</sup>N-labelling not to undergo rearrangement by cyclisation. *p*-Tolyl-2,6-d<sub>2</sub> azide gives rise to a (M-28)<sup>+</sup> ion which has undergone ca. 60% insertion of the methyl group, as deduced from partial ring-methyl hydrogen scrambling in subsequent fragmentation.

Benzotriazole and isatin pyrolyse to give 1,3-biradicals which *inter alia* abstract hydrogen to form anilines<sup>5</sup>. 5-Methyl-

\* The otherwise unreported parts of this work will be submitted for publication in *Helv. Chim. Acta*.

<sup>1</sup> C. WENTRUP and K. WILCZEK, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1459.

<sup>2</sup> W. D. CROW and C. WENTRUP, *Tetrahedron Letters* 1968, 6149; C. WENTRUP, *Chem. Commun.* 1969, 1386.

<sup>3</sup> P. D. WOODGATE and C. DJERASSI, *Tetrahedron Letters* 1970, 1875.

<sup>4</sup> P. A. S. SMITH and J. H. HALL, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, (1962) 480.

<sup>5</sup> W. D. CROW and C. WENTRUP, *Chem. Commun.* 1968, 1026.



satin gave *p*-toluidine below 700°, but also a low yield of *m*-toluidine at higher temperature, indicating that 1*H*-benzazirine may be an intermediate. The 1,3-biradicals do not isomerise to phenylnitrenes<sup>6</sup>. The mass spectrum of benzotriazole-1-*d* shows an (M-28)<sup>+</sup> ion, which loses DCN containing 80% of the deuterium. Therefore, the (M-28)<sup>+</sup> ion from benzotriazole is different from the (M-28)<sup>+</sup> ion from phenyl azide, the latter undergoing complete hydrogen scrambling<sup>7</sup>.

<sup>6</sup> C. WENTRUP and W. D. CROW, *Tetrahedron* 26 (1970) 3965.

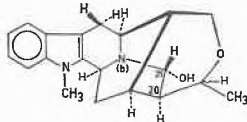
<sup>7</sup> D. G. I. KINGSTON and J. D. HENION, *Org. Mass. Spectrom.* 3 (1970) 413.

#### Summarized by the authors

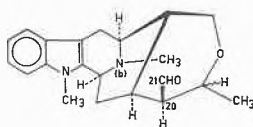
J. NARANJO, M. PINAR\*, M. HESSE und H. SCHMID (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich und \*Centro Nacional de Química Orgánica, Patronato Juan de la Cierva, Madrid), *Über die Alkaloide aus Pleiocarpa talbotii*<sup>1</sup>

Aus der Stammrinde der westafrikanischen *Apocynaceae* *Pleiocarpa talbotii* WERNHAM wurden drei neue Indolalkaloide isoliert: Talpinin, Talcarpin und 16-epi-Affinin. Durch die Analyse der UV-, IR-, NMR- und Massenspektren der Alkaloide und ihrer Derivate wurden die Strukturen 1, 2 bzw. 3 abgeleitet.

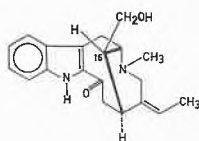
Talpinin (1) konnte mit Talcarpin (2) auf folgende Weise chemisch korreliert werden: Bei Behandlung von 1 mit Methyljodid in Benzol bildet sich das ringgeöffnete N<sub>(b)</sub>-Methyl-21-oxo-talpinin, welches beim Erhitzen (100°) im Hochvakuum am C-20 unter Bildung von Talcarpin (2) epimerisiert. 16-epi-Affinin (3) wurde mit dem bekannten Vobasin über 16-epi-Vobasindiol korreliert. Letzteres wird aus 3 bei der Reduktion mit NaBH<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>OH gebildet.



1, TALPININ



2, TALCARPIN



3, 16-epi-AFFININ

<sup>1</sup> Eine ausführliche Publikation wird in *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

#### Autoreferat

H. J. VEITH und M. HESSE (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Neuartige massenspektrometrische Zerfallsreaktionen bei  $\alpha,\omega$ -disubstituierten Alkanen* (die Arbeit wurde in der Zwischenzeit veröffentlicht: H. J. VEITH, A. GUGGISBERG und M. HESSE, *Helv. Chim. Acta* 54 [1971] 653).

M. COSANDEY (Université de Lausanne), *Sur la possibilité de relier le spectre de masse à la fragmentation radiolytique par le calcul matriciel* (als Kurze Mitteilung auf Seite 234 veröffentlicht.)

URS B. RANALDER, HERBERT KÄNZIG und URS P. WILD (Laboratorium für physikalische Chemie, ETH Zürich), *Triplet-Triplett-Spektren von aromatischen Kohlenwasserstoffen*

Mit dem von<sup>1</sup> beschriebenen computergesteuerten Spektrographen wurden die Triplet-Triplett-Übergänge folgender Moleküle untersucht:

<sup>1</sup> H. KÄNZIG und U. WILD, *Chimia* 25 (1971) 253.

|                         |                   |
|-------------------------|-------------------|
| Naphthalin              | $\tau_T = 2,25$ s |
| Anthracen               | $= 0,04$ s        |
| Phenanthren             | $= 3,5$ s         |
| Tetracen                | $= 0,0008$ s      |
| 1,2-Benzanthracen       | $= 1,04$ s        |
| 1,2,5,6-Dibenzanthracen | $= 1,5$ s         |
| Chisen                  | $= 2,5$ s         |
| Pyren                   | $= 0,63$ s        |

( $\tau_T$  = Triplettlebensdauer)

Die Messungen erfolgten entweder in einem Äthylenglykol-Wasser-Glas bei 160 K oder in einem Methylcyclohexan-Isopentan (4:1) Glas bei 77 K.

Im Spektralbereich von 46000 cm<sup>-1</sup> bis 20000 cm<sup>-1</sup> verwendeten wir einen Photomultiplier mit S-13-Charakteristik, im Infrarotbereich bis 9500 cm<sup>-1</sup> einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Photomultiplier mit S-1-Kathode.

Die spektrale Spaltbreite  $\Delta\tilde{\nu}$  wurde in den einzelnen Bereichen so gewählt, daß  $\Delta\tilde{\nu}$  ungefähr 125 cm<sup>-1</sup> betrug. Bei 512 Wellenlängenpositionen pro Spektrum liegen im Intervall  $\Delta\tilde{\nu}$  2 bis 7 Meßpunkte. Die übrigen Meßparameter sind im wesentlichen durch die Triplettlebensdauer bestimmt.

In Abb. 1 ist die vom Großcomputer CDC 1604 berechnete und geglättete Änderung der optischen Dichte  $\Delta D = \log(I/I^*)$

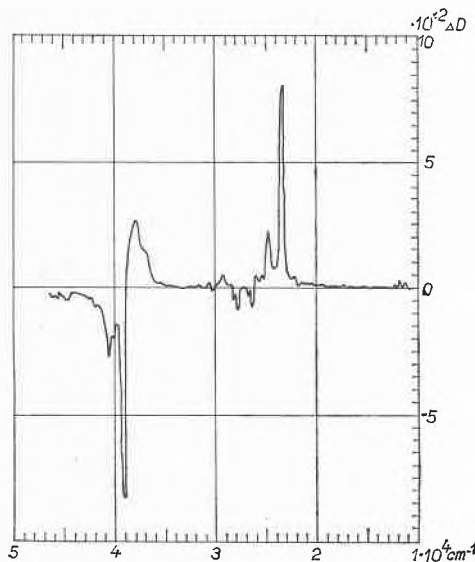


Abb. 1

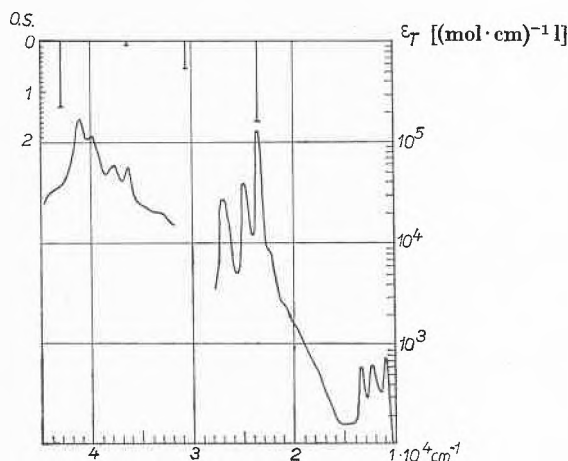


Abb. 2

im belichteten Zustand einer  $2 \cdot 10^{-6}$  M Lösung von Anthracen in Methylcyclohexan-Isopentan (Schichtlänge  $l = 1$  cm) bei 77 K dargestellt. Die Größe  $\Delta D = (\epsilon_T - \epsilon_S) \cdot l \cdot c_T$  ist proportional zur Differenz der Extinktionskoeffizienten im Triplett- $\epsilon_T$  und Singlettzustand  $\epsilon_S$  und zur stationären Triplettkonzentration  $c_T$  im belichteten Zustand.

Die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_T$  (Abb. 2) wurden nach einer Methode von LABHART<sup>2</sup> ermittelt. Die stationäre Bevölkerung des Triplettzustands betrug 45%.

Im  $\epsilon_T$ -Spektrum sind die Bandenlagen und Oszillatorstärken der Triplett-Triplett-Übergänge eingezeichnet, die ORLOFF<sup>3</sup> mittels PPP-SCF-MO-Rechnungen mit Konfigurationswechselwirkung erster Ordnung berechnet hat. Die Banden bei 20000  $\text{cm}^{-1}$  und 12000  $\text{cm}^{-1}$  sind bekannt<sup>4,5</sup>. PORTER<sup>6</sup> hat weiter den Anstieg der UV-Bande bei 35000  $\text{cm}^{-1}$  festgestellt.

Die hier verwendete Methode erlaubt es, auch die Triplett-Triplett-Absorptionskoeffizienten im experimentell schwierig zugänglichen Gebiet der Singlettabsorption zu bestimmen und gibt einen Überblick über das Triplett-Triplett-Spektrum von 10000  $\text{cm}^{-1}$  bis 45000  $\text{cm}^{-1}$ . Die intensive UV-Bande besitzt in guter Übereinstimmung mit ORLOFF<sup>3</sup> ein Maximum bei 41000  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>2</sup> H. LABHART, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 2279.

<sup>3</sup> M. ORLOFF, *J. Chem. Physics* 47 (1967) 235.

<sup>4</sup> R. ASTIER und Y. H. MEYER, *The Triplet State*, Cambridge University Press, 1967.

<sup>5</sup> R. E. KELLOGG *J. Chem. Physics* 44 (1966) 411.

<sup>6</sup> G. PORTER und M. W. WINDSOR *Proc. Roy. Soc. A* 245 (1958) 238.

#### Autoreferat

A. LORENZ (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich), *ESR-Untersuchungen an  $^{17}\text{O}$ -markierten Cu(II)-Picolinaten und Cu(II)-Oxychinolinaten in magnetisch verdünnten Einkristallen*

Frühere Arbeiten<sup>1,2</sup> erlaubten einen detaillierten Einblick in die elektronische Struktur und die Bindungsverhältnisse dieser beiden Metallkomplexe. Im zugrunde gelegten Modell der chemischen Bindung treten trotz einer ansehnlichen Menge meßbarer Größen Parameter auf, die experimentell nicht zugänglich waren und durch Hypothesen ersetzt werden mußten. Dies sind insbesondere die Spindichten auf den Sauerstoffatomen der ersten Koordinationssphäre sowie diejenigen auf den Atomen der zweiten Koordinationssphäre.

Zur Untersuchung der  $\text{Cu}^{2+}$ -O-Wechselwirkungen wurden die beiden Liganden mit magnetischen  $^{17}\text{O}$ -Atomen ( $I = 5/2$ ) markiert. In der Tabelle 1 sind die hergestellten Metallkomplexe mit ihren Matrixsubstanzen und den  $^{17}\text{O}$ -Gehalten aufgeführt.

Tabelle 1

| $\text{Me}^{2+}$ -Komplex           | Matrix      | $^{17}\text{O}$ -Gehalt |
|-------------------------------------|-------------|-------------------------|
| $^{63}\text{Cu}^{17}\text{ox}_2$    | Phthalimid  | 34 at. %                |
| $^{63}\text{Cu}^{17}\text{pic}_2^*$ | Phthalsäure | 10 at. %                |

Das Pulverspektrum von  $^{63}\text{Cu}^{17}\text{ox}_2$  in Phthalimid ergibt eine gut meßbare  $^{17}\text{O}$ -Kopplung [ $O_z = (10,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ]. Das Pulverspektrum von  $^{63}\text{Cu}^{17}\text{pic}_2^*$  in Phthalsäure ergibt keine aufgelöste  $^{17}\text{O}$ -Kopplung, sondern nur noch eine Auflösungsver schlechterung. Auf Grund der kleineren  $^{17}\text{O}$ -Konzentration und der größeren Linienbreite ist dies zu erwarten.

<sup>1</sup> G. RIST, J. AMMETER und Hs. H. GÜNTARD, *J. Chem. Physics* 49, (1968) 2210.

<sup>2</sup> J. AMMETER, Dissertation ETH, Nr. 4338 (1969).

Die Einkristallspektren ergeben wegen dem hohen Kernspin ( $I = 5/2$ ) und der relativ großen  $^{17}\text{O}$ -Kopplung breite Cu-Hyperfeinstrukturgruppen. Diese haben viele Überlappungen zur Folge und erschweren die Auswertung der Spektren stark. Zur bestmöglichen Bestimmung der Kopplungskonstanten  $A_N$  und  $A_O$  werden die Spektren digital gemessen und die Daten mit einem Lineshape-Fitprogramm verarbeitet. Das Rechenprogramm enthält als Parameter die Kopplungskonstanten  $A_N$  und  $A_O$ , das Zentrumsresonanzfeld einer Cu-Hfs-Gruppe, eine Linienbreite, eine quadratische Basislinienkorrektur und wahlweise Gauß- oder Lorentz-Linienform. Es berücksichtigt 3 Metallkomplexe, nämlich den O(16,16)-, O(16,17)- und den O(17,17)-Komplex entsprechend den statistischen Gewichten ihres Vorkommens.

Eine ausführliche Publikation ist in Vorbereitung.

#### Autoreferat

A. MASSON und K. WÜTHRICH (Institut für Molekularbiologie und Biophysik, ETH Zürich), *Strukturelle Untersuchungen an Calcitonin M mit hochauflösender NMR-Spektroskopie*

Calcitonin M ist ein Polypeptid mit 32 Aminosäureresten, das vor einigen Jahren aus menschlichen Geweben isoliert und in der Folge synthetisch hergestellt wurde. Wir haben mit Studien der in verschiedenen Lösungsmitteln auftretenden Molekülkonformationen begonnen. Dabei haben wir bisher vor allem die Protonenresonanzspektren von synthetischem Calcitonin M und verschiedenen Teilsequenzen des Peptids, die uns von der Peptidgruppe der Division Pharmaceutica der CIBA-GEIGY AG zur Verfügung gestellt wurden, bei 100 und 220 MHz untersucht.

Auf Grund der bisherigen Messungen ist es möglich, die Protonenresonanzen verschiedener Aminosäurereste im Spektrum des Calcitonins M zu identifizieren. Zum Beispiel kennen wir die Resonanzposition der Methylgruppe des Methionylrestes in Position 8 der Polypeptidkette. Weiter konnten die aromatischen Protonen der Phenylalanylreste in den Positionen 16, 19 und 22, des Tyrosylrestes in Position 12 und die  $\text{C}_2$ - und  $\text{C}_4$ -Protonen des Imidazolrings von Histidin-20 im NMR-Spektrum identifiziert werden. Vergleiche zwischen entsprechenden Resonanzen in den individuellen Aminosäuren und im Calcitonin M weisen darauf hin, daß sowohl in DMSO als auch in wäßriger Lösung eine bevorzugte Molekülkonformation vorliegen dürfte. Weitere Hinweise auf das Vorliegen einer bevorzugten Lösungskonformation in DMSO ergeben sich aus Beobachtungen im Spektralbereich der Amidprotonen.

Der Verlauf des Austausches der Amidprotonen gegen Deuterium wurde in Lösungen in  $\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$ -DMSO-Gemischen untersucht. Der für einen Teil der Amidprotonen beobachtete langsame Verlauf der Deuterierung weist ebenfalls darauf hin, daß eine relativ stabile bevorzugte Lösungskonformation vorliegt.

Die hier zusammengefaßten vorläufigen Ergebnisse bilden eine Grundlage für die nähere Charakterisierung der Lösungskonformationen von Calcitonin M. Verschiedene Beobachtungen weisen darauf hin, daß die Stabilität der beobachteten bevorzugten Molekülkonformationen unter Umständen vor allem auf Wechselwirkungen zwischen einer relativ kleinen Zahl von Aminosäureresten beruhen dürfte.

Wir danken Herrn Dr. W. RITTEL für die Überlassung der synthetischen Peptide. Diese Arbeiten wurden durch den Schweizerischen Nationalfonds, Projekt Nr. 3.378.70, finanziell unterstützt.

Eine ausführlichere Mitteilung wird in den *Proceedings of the Symposium on Endocrinology 1971* (London, 19. bis 22. Juli 1971) veröffentlicht.

#### Autoreferat

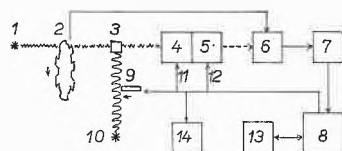
HERBERT KÄNZIG und URS P. WILD (Laboratorium für physikalische Chemie, ETH Zürich), *Ein computergesteuerter Spektrograph zur Aufnahme von Spektren kurzlebiger Molekülzustände*

Es wurde ein computergesteuerter Spektrograph entwickelt, der es erlaubt, die Absorptionsspektren ( $8000$  bis  $50000\text{ cm}^{-1}$ ) von lichtangeregten metastabilen Molekülzuständen einer Lebensdauer von  $1\text{ ms}$  bis  $10\text{ s}$  aufzunehmen. Der gesamte Meßprozeß wird durch ein in Maschinsprache geschriebenes Programm gesteuert und kann leicht an das spezifische Experiment angepaßt werden. Die Meßdaten werden digital im Kleincomputer gespeichert und können über Lochstreifen auf einem Großcomputer weiter ausgewertet werden. Die Empfindlichkeit ist gegenüber konventionellen Methoden gesteigert, und ein Spektrum eines metastabilen Zustands kann mit einem ähnlichen experimentellen Aufwand wie ein normales Absorptionsspektrum registriert werden.

#### Methode

Bei einer festen Wellenlänge des Spektroskopielichtes wird die Transmission einer Probe zuerst im Dunkeln (Meßwert  $I$ ) und anschließend unter Bestrahlung durch eine intensive Lichtquelle (Meßwert  $I^*$ ) bestimmt. Durch geeignete Wahl des Zeitablaufs erfolgt die Messung von  $I$  und  $I^*$  unter praktisch stationären Verhältnissen. Dieses Verfahren wird bei weiteren Wellenlängen wiederholt.

Abb. 1  
Blockschema des  
Spektrographen



#### Durchführung

Das Licht einer stromstabilisierten  $150\text{-W}$ -Hochdruck-Xenonlampe (1) wird durch einen mechanischen Lichtzerhacker (2) mit  $1500\text{ Hz}$  moduliert. Die Meßprobe (3) kann fest oder flüssig sein und ist bis  $77\text{ K}$  kühlbar. Das monochromatisierte (4) Licht mit einer minimalen spektralen Bandbreite von  $20\text{ cm}^{-1}$  wird von einem Photomultiplier (5) in ein Stromsignal verwandelt. Dieses Signal wird in einem phasenempfindlichen Detektor (6) gleichgerichtet und von einem A/D-Wandler (7) mit  $12\text{ bit}$  Auflösung digitalisiert. Der Kleincomputer DEC PDP 8/I (8) übernimmt und verarbeitet die digitale Information. Weiter kontrolliert er über Schrittmotoren das Unterbrechen des Lichtstrahls (9) einer  $1600\text{-W}$ -Hochdruck-Xenonlampe (10), das Einstellen der Wellenlänge (11) am Monochromator, und die Speisespannung des Photomultipliers (12); so wird die Signalverstärkung in einem digitalen Regelkreis an die Wellenlängenabhängigkeit von Spektroskopielicht, Probe, Monochromator und Photomultiplier angepaßt.

Sämtliche für das Experiment notwendigen Angaben sowie Start- und Stopp-Befehle werden über eine Schreibmaschinenkonsole (13) dem Kleincomputer übermittelt. Die Aufnahme eines Spektrums mit  $512$  Wellenlängen dauert bei einem meta-

stabilen Zustand einer Lebenszeit von  $0,5\text{ s}$  ungefähr  $1\text{ Stunde}$ . Die Datenerfassung während dem Experiment kann auf einem X,Y-Oszilloskop (14) verfolgt werden.

#### Datenausgabe

Am Schluß können  $I(\bar{\nu})$ ,  $I^*(\bar{\nu})$  und das Effektspektrum  $[I^*(\bar{\nu}) - I(\bar{\nu})] / I(\bar{\nu})$  auf dem Oszilloskop oder auf einem Schreiber mit wählbarer Vergrößerung dargestellt werden. Die Daten können auch auf Papierstreifen gelocht oder mit der Schreibmaschinenkonsole herausgeschrieben werden.

Bis heute wurden die folgenden metastabilen Zustände untersucht: Triplett-Zustände von aromatischen und aza-aromatischen Kohlenwasserstoffen und photochrome Formen organischer Moleküle.

*Autoreferat*

D. WYRSCH und H. LABHART (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Zur bimolekularen Desaktivierung von Triplettzuständen in Lösung*

Wir untersuchten die Temperaturabhängigkeit des Spektrums, der Quantenausbeuten und der Abfallkinetik der verzögerten Lumineszenz von 1,2-Benzanthracen in Äthanol und 1:1-Äthanol/Äthylenglykol im Bereich von  $-170^\circ\text{C}$  bis Raumtemperatur. Das Spektrum setzt sich aus drei Komponenten zusammen: a) Phosphoreszenzstrahlung aus dem Triplettzustand, b) Verzögerte Fluoreszenz aus dem tiefsten angeregten Singulettzustand und c) Verzögerte Fluoreszenz aus dem Singulett-Excimeren. b und c entstehen durch bimolekulare T-T-Annihilation. Die Geschwindigkeitskonstante für diesen Vorgang erweist sich über mehrere Zehnerpotenzen der Viskosität als 2 bis 3 mal größer als nach der Einstein-Smoluchowski-Formel berechnet. Dies führt zur Annahme, daß der Wirkungsradius für T-T-Annihilation um diesen Faktor größer ist als der für die Diffusion maßgebende Stokesche Radius.

Durch ein Magnetfeld wird die Intensität der verzögerten Monomerfluoreszenz anders beeinflusst als die Intensität der verzögerten Excimerfluoreszenz (1). Die Bildung von einem Singulett-Excimeren aus zwei Molekülen im T-Zustand muß demnach durch einen etwas anderen Vorgang zustande kommen als die Bildung eines isolierten Moleküls im tiefsten angeregten Singulettzustand und eines davon getrennten Moleküls im Grundzustand. Wenn angenommen wird, daß der Wirkungsradius für Monomerbildung rund 2 mal größer sei als für Excimerbildung, so läßt sich die gefundene Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der verzögerten Monomer- und Excimer-Fluoreszenzintensität quantitativ als Viskositätsabhängigkeit verstehen. Oberhalb  $-50^\circ\text{C}$  in Äthanol bzw. oberhalb  $-10^\circ\text{C}$  im Äthanol/Äthylenglykol-Gemisch dissoziiert ein Teil der gebildeten Excimeren vor Emission eines Lichtquants zu Paaren von angeregten Monomeren und Molekülen im Grundzustand.

Wir danken der CIBA-GEIGY AG für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>1</sup> D. WYRSCH und H. LABHART, *Chem. Physics Letters* 8 (1971) 217.

*Autoreferat*

## Chronik

Prof. Dr. John Eggert 80-jährig. Am 1. August 1971 vollendet Prof. Dr.-Ing. E. h. Dr. JOHN EGGERT sein 80. Lebensjahr. Aus der Schule NERNSTs hervorgegangen, war JOHN EGGERT von 1921 bis 1945 als Leiter des wissenschaftlichen Laboratoriums der Agfa in Wolfen tätig. 1946 erfolgte seine Berufung als Ordinarius für Photographie an die ETH Zürich als Nachfolger von Professor E. RÜST und als Leiter des Photographischen Instituts der ETH. Seine Verdienste um die wissenschaftliche Photo-

graphie wurden anlässlich seines 70. Geburtstages in *Chimia* 15 (1961) 401 gewürdigt. Die Redaktion der *Chimia* entbietet Professor EGGERT die besten Glückwünsche zu seinem Geburtstagsjubiläum.

Professor Paul Schläpfer 90-jährig. Am 19. Juni feierte Professor PAUL SCHLÄPFER, früherer Direktor der Hauptabteilung B der Eidgenössischen Materialprüfungs- und Versuchsanstalt (EMPA) bei geistiger Frische seinen 90. Geburtstag. Während

der ersten zwanzig Jahre seines Wirkens leitete PAUL SCHLÄPFER als Adjunkt, später als Direktor, die damalige Eidgenössische Prüfungsanstalt für Brennstoffe in Zürich. Von 1937 bis zu seinem Rücktritt altershalber im Jahre 1949 war er ordentlicher Professor für Chemie und Werkstoffkunde an der ETH Zürich. In diese Zeit fällt auch seine Berufung als Direktor der Hauptabteilung B der EMPA und als stellvertretender Direktor der gesamten EMPA.

*Ehrung.* Prof. Dr. V. PRELOG wurde zum Honorary Member of the Royal Irish Academy, Dublin, und zum Auswärtigen Mitglied der Königlich-Dänischen Akademie der Wissenschaften, Kopenhagen, ernannt.

*Wissenschaftspreis der Stadt Genf.* Die Stadt Genf hat ihren Wissenschaftspreis Professor ERNEST STUECKELBERG DE BREIDENBACH, Ordinarius für Theoretische Physik an der Universität Genf, verliehen.

*Universität Bern.* Prof. Dr. WOLFGANG WIEGREBE, Frankfurt, wurde als Nachfolger des vor zwei Jahren verstorbenen Professors A. BÜRGIN zum Ordinarius für Pharmazeutische Chemie gewählt. — Dr. EGON E. RICKLI hat sich als Privatdozent für Chemie und Biochemie der Proteine habilitiert.

*Universität Lausanne.* Dr. BERNHARD HIRT wurde zum außerordentlichen Professor für Biophysik an der Medizinischen Fakultät ernannt.

*Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.* Prof. Dr. sc. techn. NORBERT IBL, zur Zeit Extraordinarius für Elektrochemie, ist zum Ordinarius für Chemie-Ingenieur-Wesen befördert worden. — Dr. nat. MAX ANLIKER, Professor für biomedizinische Technik an der Universität Zürich, wurde zum ordentlichen Professor für das gleiche Lehrgebiet gewählt (Doppelprofessur).

*Kantonales Technikum Winterthur.* Der Zürcher Regierungsrat hat auf den 1. November 1971 Professor BRUNO WIDMER, dipl. Ing. ETH, Hauptlehrer für maschinentechnische Fächer am Technikum Winterthur, als Nachfolger des altershalber zurücktretenden Professors WALTER HONEGGER zum neuen Direktor des Technikums gewählt.

† *Professor Paul Karrer.* Am 18. Juni 1971 ist in Zürich im Alter von 82 Jahren Professor PAUL KARRER, von 1919 bis 1959 ordentlicher Professor für organische Chemie an der Universität Zürich und Nobelpreisträger für Chemie 1937, gestorben. KARRERS wichtigste Leistungen liegen auf dem Gebiet der Erforschung der Vitamine. 1931 gelang ihm die Herstellung von Vitamin A in völlig reinem Zustand und in kristallisierter Form. 1939 entdeckte er das Vitamin K. Ferner führte er Untersuchungen über Pflanzenfarbstoffe, Kohlenhydrate und Aminosäuren durch. Sein *Lehrbuch der organischen Chemie* hat weiteste Verbreitung erfahren. Den Nobelpreis für Chemie erhielt er im Jahre 1937 «für seine Arbeiten über den Aufbau der Carotinoide, der Flavine und der Vitamine A und B». Eine ausführliche Würdigung seines Wirkens erschien anlässlich seines 70. Geburtstages in *Chimia* 13 (1959) 117.

† *Prof. Dr. Heinz Hopf.* Im Alter von 76 Jahren ist Prof. Dr. HEINZ HOPF, von 1931 bis 1965 Ordinarius für Mathematik an der ETH, gestorben. Er war einer der bedeutendsten Mathematiker unserer Zeit, dessen Einfluß auf die Entwicklung der modernen mathematischen Wissenschaft entscheidend war und noch lange nicht erschöpft ist.

† *Prof. Dr. Karl Jellinek.* In Dornach, wo er seinen Lebensabend verbrachte, ist im 89. Altersjahr Prof. Dr. KARL JELLINEK gestorben. In Wien geboren, wirkte er bis zu seiner Emigration nach England im Jahre 1939 als Ordinarius für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Danzig. Seit 1957 lebte er in der Schweiz. JELLINEK verfaßte unter anderem ein in den Jahren 1928 bis 1937 erschienenes fünfbandiges *Lehrbuch der physikalischen Chemie*.

† *Wendell Stanley.* Während einer Vortragstournee in Spanien ist der amerikanische Biochemiker und Virusforscher WENDELL MEREDITH STANLEY einer Herzkrise erlegen. STANLEY war im Jahre 1946 zusammen mit J. H. NORTHROP und J. B. SUMMER der Nobelpreis für Chemie zuerkannt worden für ihre Darstellung von Enzymen und Virusproteinen in reiner kristalliner Form.

## Informationen

*ILMAC und 3. Schweizerisches Treffen für Chemie.* In Verbindung mit der ILMAC 71, 5. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, die vom 13. bis 18. September 1971 in den Hallen der Schweizer Mustermesse in Basel stattfindet, wird auf Initiative des Schweizerischen Chemiker-Verbandes auch das 3. Schweizerische Treffen für Chemie durchgeführt werden, an dem sich acht Fachverbände aktiv mit Vorträgen und Fachtagungen beteiligen. Das ausführliche Programm ist im Maiheft der *Chimia* 25, Seite 175, abgedruckt worden. Interessenten können es sowie Unterlagen für die Anmeldung beziehen beim Sekretariat ILMAC, Postfach, 4000 Basel 21, Tel. 061 32 38 50, Telex 62 685 fairs Ch.

*Fette als funktionelle Bestandteile von Lebensmitteln.* Das Agrikulturchemische Institut der ETH Zürich veranstaltet unter Mitwirkung der Schweizerischen Gesellschaft für Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie vom 30. September bis 1. Oktober 1971 einen Fortbildungskurs für Lebensmittel-Ingenieure mit dem Titel «Fette als funktionelle Bestandteile von Lebensmitteln». Das Programm umfaßt 12 Vorträge zu den folgenden Themen: 1. Neuere Ergebnisse der Chemie und Analytik der Lipoidfraktion von Lebensmitteln. 2. Funktionelle Eigenschaften von Lipoiden. 3. Bedeutung der Lipide bei der Verarbeitung von Lebensmitteln. Das Kursgeld beträgt Fr. 150.—. Das ausführliche Programm mit Anmeldetalon kann angefordert werden beim Agrikulturchemischen Institut der ETH, Universitätsstraße 2, 8006 Zürich, wo auch nähere Auskunft erhältlich ist.

*4th Meeting of the European Thyroid Association — ETA 71.* Vom 20. bis 24. September 1971 findet in Bern, im Inselspital, der 4. Europäische Schilddrüsenkongreß statt. Neben den wissenschaftlichen Sitzungen werden verschiedene gesellschaftliche Veranstaltungen Gelegenheit zu Kontakten unter den Teilnehmern bieten. Interessenten erhalten Auskunft, Programm und Unterlagen für die Anmeldung beim Kongreß-Sekretariat, 4th Meeting of the ETA, Medizinische Universitätsklinik, 3008 Bern.

*Aktuelle Probleme in der Elektrophotographie.* Zu Ehren von Prof. Dr. JOHN EGGERT veranstaltet das Photographische Institut der ETH Zürich anlässlich des 80. Geburtstages EGGERTS vom 1. bis 6. August 1971 ein 3. Europäisches Kolloquium mit dem Thema «Aktuelle Probleme der Elektrophotographie». Näheres ist zu erfahren durch Professor W. F. BERG, Photographisches Institut der ETH, Clausiusstraße 25, 8006 Zürich.

*6. Internationaler Kybernetik-Kongreß 1971.* Der Internationale Kybernetik-Verband veranstaltet vom 7. bis 11. September 1971 in Namur (Belgien) den 6. Internationalen Kybernetik-Kongreß. 175 Einzelkonferenzen und Vorträge stehen auf dem Programm. Wissenschaftler aus 31 Ländern werden Beiträge leisten. Die Mitgliedschaft im Internationalen Kybernetik-Verband steht allen an der Entwicklung und der Anwendung der Kybernetik Interessierten offen. Interessenten für eine Mitgliedschaft im Verband, für die Kurzfassungen der Vorträge des Kongresses, die Subskription der Protokolle, weiterer bereits erschienener Veröffentlichungen sowie für die Teilnahme am Kongreß werden gebeten, sich an den Sitz des

Internationalen Kybernetik-Verbandes, Palais des Expositions, Place André-Rijckmans, B-5000 Namur (Belgien), zu wenden.

6. *Internationale Kunststoffmesse in Düsseldorf*. Vom 16. bis 23. September 1971 wird im neuen Messegelände Düsseldorf die K'71, 6. Internationale Kunststoffmesse, veranstaltet. Näheres ist zu erfahren bei der Düsseldorfer Messegesellschaft mbH NOWEA, Postfach 10203, D-4 Düsseldorf 10.

*Joint International Symposium on Microbial Control in Pharmaceutical and Cosmetic Preparations*. Diese Tagung findet am 29./30. September 1971 in London statt. Sie wird veranstaltet von der Pharmaceutical Society of Great Britain und der Society of Cosmetic Chemists of Great Britain. Die Adresse für Auskunft lautet: Mr. R. E. MARSHALL, The Pharmaceutical Society of Great Britain, 17 Bloomsbury Square, London WC1A 2NN.

*Journées des Glucides*. Die Société Chimique de France und die Société de Chimie Biologique veranstalten vom 22. bis 24. September 1971 in Orsay (Frankreich) eine Tagung mit dem Thema «Les Glucides et le Cancer». Auskunft erteilt das Institut de Chimie des Substances Naturelles, F-91 Gif-sur-Yvette (France).

*Europrotection*. Vom 28. September bis 2. Oktober 1971 findet auf dem Flughafen-Ausstellungsgelände Le Bourget (Paris) zum drittenmal eine internationale Ausstellung für Personen-, Umwelt- und Eigentumsschutz, die Europrotection, statt. Diese Sicherheitsausstellung zeigt vor allem Mittel zur Unfallverhütung, Unfallbekämpfung und Bekämpfung der Unfallfolgen. Einladungen werden vergeben von Europrotection, 8, rue de la Michodière, F-75 Paris 2.

*MAC 71*. Im Palazzo dell'Arte in Mailand findet vom 14. bis 20. Oktober 1971 die MAC 71, Internationale Ausstellung für chemisches Apparatewesen, statt. Auskunft erteilt das Segretaria Generale MAC 71, Via Tiziano 19, I-201 45 Milano.

2. *Darmstädter Kunststoff-Kolloquium*. Die Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V. führt am 14./15. Oktober 1971 ein zweites Darmstädter Kunststoff-Kolloquium durch. Einladungen mit dem vollständigen Programm können angefordert werden bei der Forschungsgesellschaft Kunststoffe e.V., Niddastrasse 44, D-6 Frankfurt am Main.

*Raw Materials, Chemicals, Plastics, Additives and Know-How for the European Packaging Industry in 1970-1980*. Unter diesem Titel organisiert der International Business Contact Club i. b./c. c., avenue Nouvelle 65, B-1820 Strombeek (Belgien), am 22./23. März 1972 in Brüssel ein internationales Symposium. Das Programm wird demnächst beim Organisator erhältlich sein.

*International Chemical and Petroleum Exhibition*. Die ICAPE 72 findet vom 18. bis 22. September 1972 in Olympia, London, statt. Sie ist die fünfte der Reihe regelmäßiger internationaler Messen für Chemie und Erdöltechnik, die die British Chemical Plant Manufacturers Association und der Council of British Manufacturers of Petroleum Equipment gemeinsam veranstalten. Die Durchführung der Messe liegt in den Händen von Industrial and Trade Fairs Ltd., Commonwealth House, New Oxford Street, London WC1A 1PB.

*Wärmeaustausch, Rektifikation, Extraktion* ist der Titel von Band 65 der Dechema-Monographien, erschienen im Verlag Chemie, Weinheim. Der Band enthält eine Auswahl der Vorträge, die während des Europäischen Treffens für Chemische Technik und der Achema-Tagung 1970 zu diesen Themen gehalten wurden. Der Preis beträgt für Dechema-Mitglieder und Mitgliedvereine der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen DM 61,10, für Nichtmitglieder DM 76,35.

*Trocknen, Kristallisieren, Trennen, Mischen, Fördern* heißt Band 66 der Dechema-Monographien. Er enthält 25 Vorträge aus diesem Themenbereich, die an der Achema-Tagung 1970 gehalten wurden. Er ist im Verlag Chemie, Weinheim, erschienen und kostet für Dechema-Mitglieder und Mitgliedsvereine der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen DM 73,45, für Nichtmitglieder DM 91,80.

*ASTM-Katalog*. Der Verlag Heyden, London, hat als Europäischer Vertreter der American Society for Testing and Materials (ASTM) einen Katalog herausgegeben, der eingehend über das 33bändige Monumentalwerk der ASTM, «Book of Standards», sowie die «Special Technical Publications» und die «Data Series» dieser Organisation informiert. Einen weiteren Katalog hat der Verlag über seine Publikationen auf dem Gebiet der analytischen Chemie mit kurzen Beschreibungen und Preisangaben zusammengestellt. Interessenten können den «Heyden Publications Catalogue» und den «ASTM Publications Catalogue» direkt beim Verlag Heyden & Son Ltd., Spectrum House, Alderton Crescent, London NW4 3XX, oder Heyden & Son GmbH, Steinfurter Straße 45, D-4440 Rheine/Westfalen, anfordern.

*VtB-Tape-Service*. Das Informationssystem der «VtB-Verfahrenstechnische Berichte», welches Heft- und Karteiausgabe, Register sowie mehrere bibliographische Hilfsmittel umfaßt, wird am 1. August 1971 durch einen Magnetband-Dienst unter dem Namen «VtB-Tape-Service» erweitert. Die VtB-Magnetbänder stellen einen modernen Dokumentationsspeicher dar. Es lassen sich mit ihnen maschinell retrospektive Recherchen nach Sachberichten, Autoren, Firmen, Zeitschriften oder Erscheinungsjahr durchführen. Sie ermöglichen aber auch die laufende gezielte Informationsvermittlung an eine beliebig große Zahl von Interessenten oder die Zusammenstellung von Sachbibliographien unter speziellen Gesichtspunkten. Absprachen zwischen den Herausgebern der VtB und den Herausgebern des «Chemischen Informationsdienstes» (von dessen Teil A *Anorganische und physikalische Chemie* ein Magnetbandsystem ebenfalls über den Verlag Chemie vertrieben wird) haben zu Sachgebietsabgrenzungen geführt und ermöglichen für beide Dienste einheitliche Eingabe- und Suchprogramme. Diese werden voraussichtlich ab Anfang 1972 für IBM-Datenverarbeitungsanlagen zur Verfügung stehen. Weitere technische Daten, insbesondere auch über den Aufbau des VtB-Bandes, sind in einem Merkblatt zusammengestellt, welches beim Verlag Chemie, D-694 Weinheim/Bergstraße, Postfach 129, angefordert werden kann.

*Schweizerische Gesellschaft für Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*. Anlässlich der am 26. Mai 1971 in Au/Wädenswil unter dem Vorsitz von Dr. H. U. DAEPF (Baar) abgehaltenen Generalversammlung beschloß die Agrotechnologen-Vereinigung die Umbenennung in Schweizerische Gesellschaft für Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie. Der Gesellschaft können Hochschulabsolventen, welche auf dem Gebiet der Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie tätig sind, angehören. Zweck des Zusammenschlusses ist die Förderung des Berufsstandes und der Ausbildung der Lebensmittelingenieure an der ETH, die Pflege der persönlichen Beziehungen sowie die Unterstützung der fachlichen Weiterbildung. Offizielles Organ der Gesellschaft ist die von der Forster-Verlag AG in Zürich herausgegebene Zeitschrift *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*.

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neue Mitglieder

Hans Buser, dipl. Chem. HTL, 521 Del Medio Avenue, Mountain View, CA 94040

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

## Protokoll der 52. Generalversammlung

Samstag, 6. Februar 1971, 10.00 Uhr  
im Hauptgebäude der EPF, Lausanne, avenue de Cour 33

**Vorsitz:** Dr. MAX LÜTHI, Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes.

**Anwesend** (laut Präsenzliste): 23 Mitglieder.

In einer kurzen Eröffnungsansprache begrüßt der Vorsitzende neben den erschienenen Mitgliedern speziell den Präsidenten der EPF Lausanne, Prof. Dr. MAURICE COSANDEY, sowie weitere Herren des Lehrkörpers der EPF Lausanne. Er gedenkt im weiteren der im Vorjahre verstorbenen Mitglieder, deren Andenken von der Versammlung in der üblichen Weise geehrt wird.

### Traktanden:

1. Das Protokoll der 51. Generalversammlung vom 31. Januar 1970 (siehe *Chimia* 24 [1970] 203–4) wird genehmigt.
2. Der von Präsident Dr. MAX LÜTHI verfaßte Bericht über die Tätigkeit des Schweizerischen Chemiker-Verbandes im Jahre 1970 (siehe *Chimia* 25 [1971] 34–5) wird genehmigt.
3. Rechnungsablage: Die von Quästor W. BURRI, Ing. Chem., vorgelegte Jahresrechnung 1970 wird an die anwesenden Mitglieder wiederum vervielfältigt verteilt und nach Verlesung des Berichtes der Rechnungsrevisoren (E. STILLI, dipl. Chem., und Dr. H. ZWICKY) entsprechend ihrem Antrage genehmigt.
4. Budget und Jahresbeitrag 1971: Das in gleicher Weise wie die Jahresrechnung 1970 vorgelegte Budget für 1971 wird genehmigt, und es werden damit auch die Mitgliederbeiträge für das Jahr 1971 in gleicher Weise wie im Vorjahre festgesetzt, nämlich Fr. 15.– für studierende Mitglieder, Fr. 40.– für ordentliche Mitglieder und Fr. 100.– für Firmenmitglieder.

5. Statutarische Wahlen: Gemäß den geltenden Statuten sind diesmal die Mitglieder des Vorstandes sowie die Rechnungsrevisoren für eine neue Amtszeit von drei Jahren (1971/74) zu wählen. Mit Ausnahme von F. BARFUSS, dipl. Chem., dessen langjährige Mitarbeit vom Vorsitzenden verdankt wird, stellen sich alle Mitglieder des Vorstandes sowie die beiden Rechnungsrevisoren für eine Wiederwahl zur Verfügung. Als Ersatz für den vorerwähnten Demissionär schlägt der Vorstand L. SCHECK, dipl. Chem., zur Wahl vor. Die Wahl des Vorstandes und der Rechnungsrevisoren erfolgt hierauf in diesem Sinne.
6. ILMAC 1971 und 3. Schweizerisches Treffen für Chemie: Wie der Vorsitzende bekannt gibt, wird die 5. ILMAC, welche in der Zeit vom 13. bis 18. September 1971 in Basel stattfindet, auf Grund der bisher vorliegenden Anmeldungen wieder etwas größer sein als die letzte ILMAC. Am 3. Schweizerischen Treffen für Chemie, welches anlässlich der 5. ILMAC stattfindet, beteiligen sich diesmal 6 Gesellschaften, darunter der Schweizerische Chemiker-Verband. Das Eingangsreferat wird auch diesmal von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie übernommen.
7. Verschiedenes: Vizepräsident Dr. M. RUTISHAUSER erinnert an die im vergangenen Jahre stattgehabte, wohlgeungene Jubiläumsveranstaltung anlässlich des 50-jährigen Bestehens des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und dankt Präsident Dr. M. LÜTHI im Namen des SchV unter dem Beifall der anwesenden Mitglieder für alles, was er zum Gelingen des Jubiläumsjahres geleistet und auf sich genommen hat. Der Vorsitzende dankt seinerseits den Behörden der EPF Lausanne für die Aufnahme unserer diesjährigen Generalversammlung und Wintertagung und speziell Prof. Dr. T. GÄUMANN für deren organisatorische Betreuung in Lausanne. Schluß der Generalversammlung: 10.20 Uhr.

Der Protokollführer:

E. A. Dünkelberg, Rechtsanwalt

## Wirtschaft

**Guinea.** In Guinea wurde im Jahre 1970 ein neuer Zolltarif eingeführt, der gegenüber dem alten Tarif verschiedene Änderungen aufweist. Die Bemessungsgrundlage für den Zoll und die Einfuhrsteuer ist der cif-Wert der Ware. Gegenüber dem bis 1969 geltenden Tarif wurde eine erhebliche Erhöhung der Einfuhrabgaben bei fast allen Positionen vorgenommen, so z.B. bei Seifen, Waschmittel, Parfüms, Körperpflegemittel, Kosmetika usw. Die Höhe der Zollsätze liegt zwischen 10 und 90%, die Einfuhrsteuer zwischen 10 und 60%.

**Indonesien.** Ab 1. April 1971 wird für jede Einfuhr von Medikamenten nach Indonesien eine Bescheinigung des Herstellers verlangt, die eine genaue Analyse der gelieferten Ware enthalten muß. Diese Bescheinigung muß u.a. die Nummer der jeweiligen Herstellungspartie enthalten und ist dreifach bei der indonesischen Einfuhrbehörde abzugeben.

**Iran.** Die Gebühr von 4% des Warenwertes, die von den Importeuren bei Auftragsregistrierung an die iranischen Handelsbanken zu zahlen ist, wurde von der iranischen Regierung auf 5,5% heraufgesetzt. Die 1,5% müssen die Importeure als Provision den iranischen Zentralbanken entrichten.

**Kolumbien.** Mit der Resolution Nr. 16 vom 24. März 1971 hat die kolumbianische Währungsbehörde (Junta Monetaria) in Bogotá das Importvorausdepot für die chemischen Produkte der Zollposition 38.19 auf 30% festgesetzt.

**Israel.** Die Liste der teilweise liberalisierten Einfuhrwaren wurde durch die israelischen Einfuhrkontrollbehörden ergänzt. Zur Einfuhr der in der Liste aufgeführten Waren werden Einfuhrlizenzen verlangt; diese sind jedoch ohne weiteres erhältlich.

Von dieser Neuregelung sind u.a. folgende Waren betroffen: Ester der Phthalsäure, Polyäthylenharze in Form von Pulver, bestimmte Injektionsspritzen zum einmaligen Gebrauch, Öle und Hilfsmittel für die Kunststoffindustrie, die in ihrer Zusammensetzung eine Epoxygruppe enthalten usw.

Die kolumbianische Außenhandelsbehörde in Bogotá hat mit Zirkular Nr. 11 vom 16. Februar 1971 eine neue Liste der Höchstpreise für importierte Chemikaliengrundstoffe zur Verwendung in der pharmazeutischen Industrie festgesetzt. Mit dieser Liste soll die Überfakturierung bei der Einfuhr der entsprechenden Produkte und damit ein unkontrollierter Devisenabfluß bekämpft werden.

**Malaysia.** Wie die malaysische Regierung bekanntgegeben hat, unterliegen die Farbstoffe pflanzlichen und tierischen Ursprungs, synthetische Farbstoffe und Pigmente, egal aus welchen Ländern die bezeichneten Produkte stammen, bei der Ausfuhr nach Westmalaysia (Malaya) oder Lizenzpflicht.

**Pakistan.** Die pakistanische Regierung hat für 46 Warengruppen ein Einfuhrverbot verhängt. Darunter befinden sich vor allem Konsum- und Luxusgüter. Die Einfuhr von Medikamenten wurde verteuert. Als Grund für diese Maßnahme wurde das immer größer werdende Zahlungsbilanzdefizit sowie die durch die innerstaatlichen Auseinandersetzungen verursachte Lähmung der ostpakistanischen Wirtschaft angegeben. Dazu wurde für die Zeit vom 1.5.71 bis 31.10.71 ein Moratorium verfügt, daß sich auf alle während dieser Periode fällig werdenden Kapital- und Zinszahlungen erstreckt.

## Schweizerische chemische Industrie

## Export/Import

Die schweizerische Chemische Industrie hatte im Monat April 1971, verglichen mit März des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

| Warenbezeichnung                                                                                                                                                                                   | Kapitel | Export        |                           | Import        |                           | April         |                           | April         |                           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------|---------------------------|---------------|---------------------------|---------------|---------------------------|---------------|---------------------------|
|                                                                                                                                                                                                    |         | April 1971    | Total Jan. bis April 1971 | April 1970    | Total Jan. bis April 1970 | 1971          | Total Jan. bis April 1971 | 1970          | Total Jan. bis April 1970 |
| Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen                                   | 28      | 7496          | 24539                     | 5968          | 21456                     | 24508         | 93193                     | 24739         | 84180                     |
| Organische chemische Erzeugnisse                                                                                                                                                                   | 29      | 144419        | 608919                    | 162491        | 579359                    | 102998        | 401775                    | 100317        | 354216                    |
| Pharmazeutische Erzeugnisse                                                                                                                                                                        | 30      | 81189         | 314428                    | 86236         | 292882                    | 18035         | 69630                     | 18416         | 66690                     |
| Chemische Düngemittel                                                                                                                                                                              | 31a     | 60            | 318                       | 17            | 91                        | 3018          | 18151                     | 2744          | 17282                     |
| Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitten; Tinten                                                                   | 32      | 94403         | 363591                    | 94143         | 314975                    | 20540         | 78381                     | 20223         | 73064                     |
| Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel                                                                                                                      | 33      | 17715         | 72038                     | 19574         | 72143                     | 9218          | 38394                     | 11301         | 42117                     |
| Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs | 34      | 9673          | 37399                     | 9968          | 38138                     | 6732          | 27124                     | 8218          | 25763                     |
| Eiweiß-Stoffe und Klebstoffe                                                                                                                                                                       | 35      | 889           | 3631                      | 986           | 3414                      | 2707          | 10599                     | 2781          | 9812                      |
| Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen, leicht entzündliche Stoffe                                                                                       | 36b     | 377           | 1921                      | 1525          | 3380                      | 808           | 2461                      | 704           | 1913                      |
| Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke                                                                                                                                                   | 37c     | 91            | 423                       | 69            | 476                       | 818           | 3128                      | 1020          | 3558                      |
| Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie                                                                                                                                                  | 38      | 45936         | 169040                    | 37102         | 167964                    | 16251         | 59474                     | 19801         | 62433                     |
| Kunststoffe, Celluloseäther und -ester                                                                                                                                                             | 39d     | 24700         | 95710                     | 27716         | 90415                     | 47781         | 185460                    | 52562         | 193555                    |
| Diverse Chemikalien und Rohstoffe, gemäß Erläuterung                                                                                                                                               | div.e   | 5370          | 20801                     | 6024          | 21207                     | 18594         | 79911                     | 19348         | 73478                     |
| <b>Total</b>                                                                                                                                                                                       |         | <b>432318</b> | <b>1712758</b>            | <b>451819</b> | <b>1605900</b>            | <b>272008</b> | <b>1067681</b>            | <b>282174</b> | <b>1008061</b>            |

Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr in %: — 4,3 + 6,7 + 24,7 + 13,9 — 3,6 + 5,9 + 37,5 + 26,4

**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 April 1971, kumulativ für Januar bis April 1971, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

| Warengruppen                                         | April 1971       | Anteil in % der Gesamteinfuhr | Total Jan. bis April 1971 | April 1970       | Anteil in % der Gesamteinfuhr | Total Jan. bis April 1970 |
|------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|---------------------------|------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 467 440          | 24,1                          | 1 747 402                 | 427 121          | 22,0                          | 1 550 548                 |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 120 973          | 6,2                           | 452 489                   | 112 511          | 5,8                           | 409 650                   |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 86 455           | 4,5                           | 326 563                   | 86 513           | 4,5                           | 300 538                   |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 17 260           | 0,9                           | 63 590                    | 17 319           | 0,9                           | 58 855                    |
| Diverse Metalle                                      | 113 665          | 5,9                           | 429 976                   | 126 563          | 6,5                           | 445 105                   |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 49 815           | 2,6                           | 201 072                   | 60 873           | 3,1                           | 217 077                   |
| Uhren                                                | 212 139          | 11,0                          | 791 718                   | 218 162          | 11,3                          | 763 835                   |
| Chemische Erzeugnisse                                | 432 318          | 22,3                          | 1 712 758                 | 451 819          | 23,3                          | 1 605 900                 |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 164 698          | 8,5                           | 678 758                   | 168 831          | 8,7                           | 638 780                   |
| Übrige Warengruppen                                  | 271 416          | 14,0                          | 1 067 743                 | 270 087          | 13,9                          | 961 267                   |
| <b>Total</b>                                         | <b>1 936 179</b> | <b>100,0</b>                  | <b>7 472 069</b>          | <b>1 939 799</b> | <b>100,0</b>                  | <b>6 951 555</b>          |

Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %): — 0,2 + 7,5 + 20,8 + 13,3



## Schweizerische Gesamteinfuhr

| Warengruppen                                         | April<br>1971    | Anteil in %<br>der Gesamt-<br>ausfuhr | Total<br>Jan. bis<br>April 1971 | April<br>1970    | Anteil in %<br>der Gesamt-<br>ausfuhr | Total<br>Jan. bis<br>April 1970 |
|------------------------------------------------------|------------------|---------------------------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 288 018          | 11,9                                  | 1 125 719                       | 288 658          | 11,4                                  | 1 026 345                       |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 122 488          | 5,0                                   | 512 098                         | 139 979          | 5,5                                   | 484 784                         |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 60 021           | 2,5                                   | 237 598                         | 63 669           | 2,5                                   | 202 824                         |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 266 714          | 11,0                                  | 1 013 400                       | 273 398          | 10,8                                  | 881 145                         |
| Diverse Metalle                                      | 271 046          | 11,2                                  | 1 106 370                       | 362 797          | 14,3                                  | 1 283 720                       |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 52 879           | 2,2                                   | 259 914                         | 90 421           | 3,6                                   | 297 947                         |
| Uhren                                                | 18 129           | 0,7                                   | 65 437                          | 16 047           | 0,6                                   | 53 774                          |
| Chemische Erzeugnisse                                | 272 008          | 11,2                                  | 1 067 681                       | 282 174          | 11,1                                  | 1 008 061                       |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 210 334          | 8,6                                   | 884 305                         | 217 046          | 8,5                                   | 845 506                         |
| Übrige Warengruppen                                  | 866 055          | 35,7                                  | 3 357 541                       | 804 844          | 31,7                                  | 2 938 723                       |
| <b>Total</b>                                         | <b>2 427 692</b> | <b>100,0</b>                          | <b>9 630 063</b>                | <b>2 539 033</b> | <b>100,0</b>                          | <b>9 022 829</b>                |

Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):      - 4,4      + 6,7      + 39,4      + 31,8

Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Bücherbesprechungen

*Topics in Stereochemistry*, Vol. 5. Von E. L. ELIEL und N. L. ALLINGER. XII + 338 Seiten. Verlag Wiley/Interscience, New York/London 1970. Gebunden £ 8.75. – Der 5. Band dieser jährlich erscheinenden Sammlung von Übersichten aus dem Gebiet der Stereochemie ist gegenüber den früheren Bänden um zwei Kapitel, auf deren sechs, erweitert worden. Die einzelnen Abschnitte behandeln folgende Probleme: Der stereochemische Verlauf der Wittig-Reaktion; die Stereochemie des gebildeten Olefins ist nicht nur von präparativem Interesse, sondern hilft auch, den Mechanismus der Reaktion zu verstehen. Die Abklärung der absoluten Konfiguration von dissymmetrischen Molekülen mit einer Chiralitätsachse oder einer Chiralitätsebene behandelt das zweite Kapitel. Die Stereochemie von Polypeptiden ist Gegenstand des folgenden Kapitels. Den Fortschritten in der Konformationslehre sind drei Abschnitte gewidmet. Im einen werden die experimentellen Möglichkeiten der Erfassung von Rotameren der C–C-Einfachbindung, im zweiten spektroskopische Methoden zur Bestimmung von Energieunterschieden im Zusammenhang mit diesen Konformationsänderungen besprochen. Der dritte Teil dieses Themenkreises behandelt die Rotationsisomerie um die Bindung zwischen einem  $sp_2$ - und  $sp_3$ -hybridisierten C-Atom. Die Stereochemie der Quaternisierung von Piperidinderivaten ist Gegenstand des letzten Kapitels.

O. Schindler

*Progress in Drug Research*, Band 14. Herausgegeben von E. JUCKER. 586 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1970. Gebunden Fr. 148.–. – Der neue Band von JUCKERS Fortschritten in der Arzneimittelforschung ist zur Besprechung seit einiger Zeit fällig. Er entspricht in seiner gediegenen Aufmachung und im Inhalt seinen Vorgängern. Diese sind in den letzten Jahren eingehend besprochen worden. Wir beschränken uns auf kurze Inhaltsangaben. Da behandelt E. J. ARIÈNS (Nijmegen) ein hochinteressantes Thema: «Reduktion der Drogenwirkung durch Kombination». Es ist wohl bis anhin kaum der Versuch unternommen worden, sich in eine zusammenfassende Darstellung über Drogenkombinationen, insbesondere über deren negative Seiten, hineinzubeißen. Um so verdienstvoller, einmal an systematisch geordnetem Material zu zeigen, daß die Kombination hervorragender Medikamente nicht immer wirkungsvolle Präparate ergibt. Die «Reaktion zwischen Drogen und Makromolekülen, Implikationen für pharmakologische Wirkung» wird von S. EHRENPREIS (New York) behandelt, ein interessantes Thema, das trotz zitierten mathematischen Formeln mitunter stark ins Nebulöse verstößt, aber doch viele Einzelbefunde systematisch ordnet (464 Literaturzitate!). – «Beziehungen zwischen Androgen-anabolen Steroiden und Glucocorticoiden», behandelt von O. LINÈT (Detroit), faßt die vielen Arbeiten über viele Derivate zusammen, die mehr oder weniger nachweisen, daß der katabole Effekt der Glucocorticoide durch Anabolika in einen anabolen Effekt gekehrt werden kann. Daß dabei auch alle Abstufungen bei den Wirkungen auf den Stoffwechsel zur Behandlung kommen, ist im Thema inbegriffen. «Medical Interpretation of Shock»: Eine neue Annäherung wird von G. B. WEST und M. S. STARR

(London) am Modell des Dextranchocks und dessen Einfluß auf die Kinine zur Diskussion gestellt. Ein indischer Beitrag (A. H. AMIN *et al.*) befaßt sich mit «Biologischen Wirkungen in der Chinazolone-Reihe», wobei die antipyretische, die zns-Wirkung (Analgesie, Hypnose, Antikonvulsion), die hypotensive und die diuretische Wirkung ausexerziert werden. Ferner sind Chinazolone mit antibakterieller, Anti-Malaria-, viruzider und antimikotischer Wirkung gefunden worden – eine bunt schildernde Darstellung. Ein Meister auf dem Gebiet (K. MÜNDEL, Basel) stellt die Zusammenhänge zwischen «Galenischer Formgebung und Arzneimittelwirkung» dar (ein 2. Teil der eingehenden Arbeiten wird folgen). K. E. SCHULTE und G. RÜCKER (Münster) besprechen «Synthetische und natürliche Acetylen-Verbindungen als Arzneistoffe». Bei dem – wie uns scheint – erstmals unternommenen Versuch Acetylderivate nach ihrer Wirkung zu ordnen, ist ein riesenhaftes Material zusammengetragen und auf fast 200 Seiten, 59 großen Tabellen und 1092 Literaturzitate systematisch ausgelegt worden. JUCKER, Band 14, enthält somit zwei chemisch orientierte, vier mehr pharmakologische und eine galenisch orientierte Arbeiten.

A. Marxer

*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 13: *Step-Reaction Polymerization to Thermoforming*. Herausgegeben von H. F. MARK, N. G. GAYLORD und N. BIKALES. XIV + 843 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 23.50 (Subskriptionspreis £ 17.50). – Im vorliegenden 13. Band der Enzyklopädie haben 38 Autoren aus Hochschulen und einschlägigen Industrien 23 wichtige Produkte und Verfahren der Polymerchemie behandelt. Die theoretischen Kapitel über Stufenpolymerisation, Stereospezifische Polymere, Gleichgewichtskontrolle und thermodynamische Eigenschaften zeichnen sich durch sehr klare Darstellung aus. Bei der Struktur von Polymeren werden die molekularen und übermolekularen Zustände (Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung, Konformation) relativ kurz, auf 5 Seiten, behandelt. Eine sehr eingehende Behandlung finden die Polystyrole (320 Seiten), wobei auch die Herstellung des Monomeren beschrieben wird. Die technisch wichtigen Copolymerisate mit Acrylnitril und Butadien (ABS) und die Styrol enthaltenden Kautschuke wurden bei den entsprechenden Monomeren in früheren Bänden eingegliedert. Ebenso wird das Schaumpolystyrol nur kurz erwähnt, da es bei den zellulären Kunststoffen ausführlich beschrieben wird. Bei den schwefelhaltigen Polymeren sind die Polysulfide, Polysulfamide, Polysulfone und sulfchlorierte Polymere ausgelassen, die in früheren Bänden besprochen sind. Dagegen finden sich im vorliegenden Kapitel Beschreibungen der Polythiole, Polythioäther, Polythioester, Polythiazole, Polysulfoxide usw. Die Stichworte Oberflächenschutz, Oberflächeneigenschaften (Adhäsion) und Suspensionspolymerisation sind sehr lesenswert. Für die «Telechelic Polymers» (Polymere mit fremden Endgruppen) gibt es noch keinen deutschsprachigen Begriff. Gute Darstellungen finden sich bei den Terpenharzen, Polytetrafluoräthylen und Polytetrahydrofuran. Die Testmethoden beschränken sich auf



einige Spezialfälle, da sie in zahlreichen anderen Kapiteln behandelt werden. Das Textgebiet ist mit drei Stichworten: Textilverarbeitung, Textilharze und texturierte Garne, vertreten. Das thermische Verhalten von Polymeren (Ausdehnung, Leitfähigkeit usw.) und die Warmverformung (Tiefziehen usw.) beschließen den Band. Die Ausstattung des Werkes ist wie bei den bisherigen Bänden vorzüglich. Die Literatur ist bis 1969 berücksichtigt, so daß die Texte dem neuesten Stand entsprechen. Diese Enzyklopädie sollte in keiner Fachbibliothek fehlen.

H. Hopff

*Free Radical Chain Reactions.* Von E.S. HUYSER. VII + 387 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 190 s. – Das Buch wurde geschrieben als Einführung in die Radikalreaktionen, im besonderen für den organisch-chemischen Praktiker, der sich intensiver mit Kettenreaktionen befassen will. Entsprechend werden die benötigten kinetischen Formeln von Grund auf abgeleitet. Durch den Aufbau des Buches wird deutlich gemacht, daß Kettenreaktionen von Radikalen keinesfalls nur für Polymerisationsreaktionen von Bedeutung sind. Polymerisationen werden deshalb willentlich erst im letzten Kapitel (36 Seiten) behandelt. In den vier ersten Kapiteln (88 Seiten) werden die Grundlagen auf sehr einfache Art und sehr ausführlich gegeben (Typen, Mechanismen, Kinetik der Radikalreaktionen und Einfluß von Struktur und Reaktivität). In den nächsten sieben Kapiteln (241 Seiten) werden die verschiedenen Reaktionstypen eingehend diskutiert (Halogenierung, Additionsreaktion, Eliminationsreaktion, Umlagerungen, Kettenstartreaktionen und Redox-Reaktionen mit freien Radikalen). Das Buch will bewußt nicht umfassend sein. Vielmehr zeigt es anhand von ausgewählten Beispielen die Prinzipien der Radikalerzeugung und die Bedeutung der Radikale als Transienten in organisch-chemischen Reaktionen. Der Text ist klar geschrieben. Als Einführung in das Gebiet der Kettenreaktionen mit freien Radikalen wird es gute Dienste leisten. Jedes Kapitel ist mit vielen Literaturzitierten versehen, so daß der Leser rasch den Zugang zu der entsprechenden Spezialliteratur findet. Drucktechnisch ist das Buch einwandfrei, nur stört die Tatsache, daß die Formeln (chemische und mathematische) sich nicht im Text einordnen. Der Leser kann dadurch nicht kontinuierlich lesen. Gänzlich unbegrifflich ist der Preis von etwa sFr. 95.– (190 s). Wenn ein Buch als Einführung dienen soll, dann sollte es auch für den einzelnen zu erträglichem Preis kaufbar sein. Das vorliegende Buch, wenn es noch so gut geschrieben ist, erreicht den Zweck sicherlich nicht, wenn es nur durch Bibliotheken angeschafft werden kann.

R. E. Bühler

*A Handbook of Unit Operations.* Von D.A. BLACKADDER und R.M. NEDDERMAN. XI + 284 Seiten. Academic Press, New York/London 1971. Gebunden £ 5.–. – Im vorliegenden Werk werden die klassischen Einheitsprozesse Destillation, Extraktion, Absorption, Wärmeaustausch, Trocknen, Verdampfen und Filtrieren behandelt, wobei ein spezieller Abschnitt den Mehrkomponentensystemen gewidmet ist. Die Autoren gehen vom Standpunkt aus, daß Zuständigkeit für praktische Probleme ein klares Verständnis der Grundprinzipien und deren Begrenzung in der Anwendbarkeit voraussetzt. Aus diesem Grund werden alle technischen Daten und technischen Details weggelassen und der Schwerpunkt auf wissenschaftlich fundierte Prinzipien gelegt. Das Buch wendet sich an die Studenten der Richtung Chemie-Ingenieur-Wesen und will sie mit den Methoden der mathematischen Analyse von Einheitsprozessen bekanntmachen und damit die Grundlagen und das Verständnis für spezifische Verwicklungen und Berechnungen von Trennanlagen vermitteln.

G. Gut

*The Organic Chemistry of Peptides.* Von H.D. LAW. VIII + 235 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden 85 s. – Das vorliegende Buch wendet sich an Nachdiplomstudenten und Chemiker, die sich näher mit der Peptidchemie befassen möchten. Es behandelt folgende Themata: 1. Bedeutung und Aufbauprinzipien. 2. Bestimmung der Aminosäuren-Reihenfolge. 3. Chemische Synthese (I und II). 4. Natürliche Peptide: Struktur und Synthese (I und II). 5. Beziehungen zwischen Struktur und biologischer Funktion. 6. Biosynthese. Ein Verzeichnis der wichtigsten Quellen und eine Zusammenstellung der hauptsächlichsten geschichtlichen Daten vervollständigen das sehr ansprechende Werk, welches stark aus der Sicht des Naturstoffchemikers heraus gestaltet wurde. Bei dieser Behandlung kommen selbstverständlich die biologische Wirkung und auch die Methodik der Konformationsanalyse mit physikalischen Methoden zu kurz. Dafür sind die einzelnen Abschnitte und Kapitel mit interessanten Übungsaufgaben versehen. Wenn man sich der erwähnten Beschränkungen bewußt ist, liest man das Buch mit großem Gewinn.

R. Schwyzer

*Catalysis of Gas Reactions by Metals.* Von A.J.B. ROBERTSON. XI + 182 Seiten. Verlag Logos Press, London 1970. Gebunden 70 s. –

Dank der großen Fortschritte der experimentellen Methoden der Ultra-Hochvakuumtechnik sowie der Entwicklung einer Vielzahl neuer physikalischer Meßmethoden konnten die Kenntnisse über die Wechselwirkung einfacher Gase mit reinen Metalloberflächen in den letzten Jahrzehnten stark vertieft werden. Das Buch von ROBERTSON dient als Einführung zum Studium der Gaskatalyse an Metalloberflächen. Neben einem historischen Überblick werden vor allem die neueren Erkenntnisse auf diesem Gebiet diskutiert, wobei der Schwerpunkt nicht auf spezifische Reaktionsmechanismen, sondern vor allem auf allgemein gültige Prinzipien und Erkenntnisse gelegt wird. Die Behandlung des Stoffes ist selektiv, und es werden vor allem Reaktionen behandelt, die mittels Ultra-Hochvakuumtechnik unter streng definierten Bedingungen studiert wurden. Als Folge davon wird der Hauptakzent auf Reaktionssysteme mit sehr einfachen Molekülen gesetzt. – Das vorliegende Buch wendet sich vor allem an den Chemiestudierenden in höheren Semestern und den Chemiker in der Praxis, der den Wunsch hat, sich mit diesem Gebiet vertraut zu machen.

G. Gut

### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

*Treatise on Analytical Chemistry.* A Comprehensive Account in three Parts. Part III: *Analytical Chemistry in Industry*, Vol. 2. Herausgegeben von I.M. KOLTHOFF, P.J. ELVING und F.H. STROSS. XXIV + 597 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 12.00.

*Adsorption of Organic Compounds on Electrodes.* Von B.B. DAMASKIN, O.A. PETRII und V.V. BATRAKOV. XVI + 499 Seiten. Plenum Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 35.00.

*Chemie, ein Aufriß für Naturwissenschaftler.* Von W. ZIECHMANN. XI + 746 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1971. PVC-kartiert DM 64.–.

*Structure, Stabilité et Fluctuations.* Von P. GLANSORFF und I. PRIGOGINE. 288 Seiten. Masson, Paris 1971. Gebunden F 70.

*Colloidal and Morphological Behavior of Block and Graft Copolymers.* Herausgegeben von G.E. MOLAU. XV + 327 Seiten. Plenum Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 14.50.

*Progress in the Chemistry of Fats and other Lipids.* Herausgegeben von R.T. HOLMAN. Pergamon Press, Oxford/London 1971. Vol. 9: 744 Seiten. £ 12.50. – Vol. 11, Part 3: 104 Seiten. £ 2.25.

*Fungal Metabolites.* Von W.B. TURNER. X + 446 Seiten. Academic Press, London/New York 1971. Gebunden £ 9.00.

*Infrarotspektroskopie.* Grundlagen, Anwendungen, Interpretation. Von H.J. HEDIGER. Methoden der Analyse in der Chemie, Band 11. VIII + 219 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1971. Gebunden DM 48.–.

*Dipole Moments in Organic Chemistry.* Von V.I. MINKIN, O.A. OSIPOV und YU.A. ZHDANOV. Aus dem Russischen übersetzt von B.J. HAZZARD. XII + 288 Seiten. Plenum Press, New York/London 1970. Gebunden \$ 21.84.

*Organometallic Reactions.* Vol. 2. Herausgegeben von E.I. BECKER und M. TSUTSUI. X + 450 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 10.50.

*Prüfprogramme zur organischen Chemie.* Von H. BREIDENBACH. Berufskundliche Reihe zur Fachzeitschrift *Chemie für Labor und Betrieb*, Band 13. 136 Seiten. Umschau Verlag, Frankfurt am Main 1971. Broschiert DM 7,80.

*Die Verarbeitung des Erdöls.* Von B. RIEDIGER. XVII + 1088 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1971. Gebunden DM 220.–.

*Mechanisms of Molecular Migrations.* Vol. 3. Von B.S. THYAGARAJAN. XII + 464 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 11.75.

*Einführung in die praktische Biochemie, für Studierende der Medizin, Veterinärmedizin, Pharmazie und Biologie.* Von H. AEBI. 2., erweiterte und nachgeführte Auflage. X + 385 Seiten. Verlag Karger, Basel/München/Paris/London/New York 1971. Gebunden sFr. 58.–.

*The Chemistry of Synthetic Dyes.* Vol. 4. Herausgegeben von K. VENKATARAMAN. XX + 548 Seiten. Academic Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 28.50.

*Essays in Chemistry.* Vol. 2. Herausgegeben von J.N. BRADLEY, R.D. GILLARD und R.F. HUDSON. X + 124 Seiten. Academic Press, London/New York 1971. Gebunden £ 1.50.

- Grundlagen der Einphasen- und Mehrphasenströmungen.* Von H. BRAUER. Grundlagen der Chemischen Technik, herausgegeben von H. MOHLER, O. FUCHS, H. KRAUSSOLD und K. DIALER. 955 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau/Frankfurt am Main. Gebunden sFr. 110.-.
- Actualités de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique.* Publiées sous la direction de J. A. GAUTIER, P. MALANCEAU et F. PELLERIN. Vingtième série. 206 Seiten. Verlag Masson, Paris 1971. Broschiert 90 F.
- Polymer Colloids.* Proceeding of an American Chemical Society Symposium on Polymer Colloids held in Chicago 1970. Herausgegeben von R. M. FITCH. X + 187 Seiten. Plenum Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 9.95.
- Identifizierung von Arzneistoffen.* Von H. AUTERHOFF und K.-A. KOVAR. 143 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1971. Weich geheftet DM 27,50.
- Theorie der Elektrolyte.* Von H. FALKENHAGEN. 558 Seiten. Verlag Hirzel, Stuttgart 1971. Gebunden DM 78,-.

- Kleines Chemisches Praktikum.* Von E. DANE und F. WILLE. 7., neu bearbeitete Auflage. Mit einem Geleitwort von A. BUTENANDT. XII + 189 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1971. Broschiert DM 19,80.
- Die pharmakognostisch-chemische Analyse.* Untersuchung und Wertbestimmung von Drogen und galenischen Präparaten. Von M. WICHTL. Methoden der Analyse in der Chemie, Band 12. XII + 479 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main. Gebunden DM 58,-.
- Theorie und Praktische Anwendung von Komplexbildnern.* Von F. UMLAND. Methoden der Analyse in der Chemie, Band 9. XVI + 759 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main. Gebunden DM 150,-.
- Organic Solvents.* Physical Properties and Methods of Purification. Von J. A. RIDDICK und W. B. BUNGER. 3. Auflage. Techniques of Chemistry, Vol. 2, herausgegeben von A. WEISSBERGER. XIV + 1041 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 11.75.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Neue Farbstoffe und Musterkarten

#### Färben und Ausrüsten (fast) ohne Wasser:

##### ® Sancowad-Verfahren

Das Sancowad-Verfahren ist eine neuartige Technik, die von SANDOZ AG für die Applikation von Farbstoffen und Ausrüstchemikalien entwickelt wurde und einen interessanten Beitrag zur Lösung des Wasser- und Abwasserproblems der Textilindustrie darstellt.

Die wesentlichen Vorteile des Sancowad-Verfahrens sind: extrem kurzes Flottenverhältnis (1:1 bis 1:2), daher äußerst kleiner Wasserbedarf und geringer Energieaufwand, minimale Abwassermengen, vielseitige Anwendung auf sämtlichen Textilfasern, rationelle Arbeitsweise – trocken einfahren und trocken ausfahren, schonende Behandlung des Materials, faltenfreies Veredeln, gut reproduzierbare Ausrüstung, egale Färbungen mit Farbstoffen aus herkömmlichen bewährten Sortimenten und reduzierte Kosten für Färbearbeitsmittel. Für das Sancowad-Verfahren baut Samuel Pegg & Son Ltd, England, eine Maschine zum Färben und Ausrüsten von Fully-fashioned-Artikeln, Strümpfen, Socken und anderen Maschenwaren.

##### ® Forosynblau 2GL

Mit diesem neuen Farbstoff ergänzt SANDOZ AG, Basel, das bestehende Forosyn-Sortiment zum einbadigen Färben von Mischungen aus Polyesterfasern und Wolle.

Forosynblau 2GL zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus: Reine, grünstichige Blaunuanze, gutes Aufbauvermögen auf beiden Faseranteilen und gute Dispersionsbeständigkeit. Färbungen mit dem neuen Farbstoff sind gut licht- und thermofixierbar, weisen sehr gute Naßechtheiten auf und besitzen sehr gute Reib- und Lösungsmittel-echtheiten.

Aufgrund seiner reinen, grünstichigen Nuance eignet sich Forosynblau 2GL besonders als Selbstfarbstoff, aber auch für reine Grüntöne in Kombination mit Forosyngelb 4GL und für Trichromie-Färbungen mit Forosyngelb 4GL, -rot BL oder -brillantrot 3B. Musterkarten-Nachtrag Nr. 4566

##### ® Pintasol-Bläuungspaste WL01

Unter dieser Handelsbezeichnung bringt SANDOZ AG eine hochwertige Universalabtönpaste für alle wässrigen, öligen und lösungsmittelhaltigen Anstrichstoffe auf den Markt. Pintasol-Bläuungspaste WL01, in minimalen Mengen Weißlacken zugesetzt, erhöht deren Weißeffekt und verbessert die Deckkraft. Zudem erhält die Weißfarbe bereits im Verpackungsgebinde ein weißeres Aussehen.

Bekanntlich besitzen viele weiße Anstrichstoffe aufgrund der Eigenfarben der verwendeten Bindemittel, Weißpigmente und Füllstoffe einen mehr oder weniger starken Gelbstich. Dieser wird durch die Komplementärwirkung der Bläuungspaste aufgehoben; der gebläute Anstrichstoff erscheint wesentlich weißer. Bedingt durch die geringe Teilchengröße der in der Pintasolbläuungspaste WL01 enthaltenen Pigmente wird im Anstrichstoff-Film das Licht stärker absorbiert, wodurch sich die Deckkraft verbessert. Der Verbraucher kann daher für seine weißen Anstrichstoffe Anteile des teuren Titandioxids durch

billigere Füllstoffe ersetzen oder aber durch Applikation von dünneren Anstrichschichten wirtschaftlicher zu gleichem Resultat gelangen. In höheren Mengen Weißlacken zugesetzt, ergibt Pintasol-Bläuungspaste WL01 warme, reine und blautichige Violetttöne.

Besonders hervorzuheben ist der hohe Echtheitsstandard: Die Wetter- und Lichtecheit, die Überlackier-, Migrier-, Ausblüh- und Hitzebeständigkeit sowie die Chemikalienbeständigkeit sind ausgezeichnet. Die applikationstechnischen Eigenschaften der Anstrichmittel sowie die Filmeigenschaften des Anstrichstoffes werden durch das Produkt nicht beeinträchtigt.

Die Pintasol-Bläuungspaste WL01 erübrigt die Zubereitung eigener Schönungspasten mit verschiedenen Bindemitteln und Pigmenten, zu der sonst jeder Weißlackhersteller genötigt ist. Dies bringt natürlich betriebliche Vorteile mit sich:

Zeitersparnis, keine Verschmutzung der Arbeitsräume durch Pigmente in Pulverform. Fehlfärbungen mit unverträglichen Bläuungspasten werden ausgeschlossen. Die gut fließende Pintasol-Bläuungspaste WL01 ist der Konsistenz der Anstrichmittel angepaßt und läßt sich von Hand oder mechanisch in jeder Fabrikationsstufe sehr rasch, homogen und stuppenfrei einrühren.

### Fi-streem-Wasserdestillierapparat von Fisons

Erstmals 1970 in den USA vertrieben, erlebten die Fi-streem-Wasserdestillierapparate dank ihrer kompakten Bauweise und einfachen Handhabung einen brillanten Verkaufserfolg. Nun sind diese Geräte den europäischen Normen angepaßt worden. Sie sind in England unter Nr. 14417/69 patentiert, und in weiteren Ländern sind Patente angemeldet.

Der automatische Fi-streem-Wasserdestillierapparat, ein Produkt langjähriger Entwicklungsarbeit, liefert 4 l hochwertiges pyrogenfreies Wasser. Die Qualität des Destillates entspricht den Arzneibüchern aus England, Frankreich, Deutschland, Italien, der Schweiz sowie den europäischen und internationalen Normen.

Die folgenden, hervorragenden Eigenschaften zeichnen den Fi-streem besonders aus: kompakte, geschlossene Bauweise; Destillierkolben und Kühler aus Borosilikatglas; quarzglasummantelte Heizelemente; Drucktastensteuerung; Niveauregulierung für das Vorratsgefäß; Wand- oder Tischmontage: Die gut durchdachte Konstruktion erlaubt einen überwachungsfreien Betrieb. Bei gefülltem Reservoir, bei einem Unterbruch der Wasserzufuhr oder der Stromversorgung stellt die Anlage automatisch ab. Störungen werden durch eine Kontrolllampe angezeigt.

Die Reinigung erfolgt durch Betätigen der Spültaste; dadurch wird ein automatisches Abhebern erwirkt. Bei starker Verkalkung füllt man 50 ml konzentrierte Salzsäure ein. Durch das Betätigen der Destilliertaste wird das Gerät erwärmt, und die Rückstände lösen sich von Glasteilen und Heizelement. Ohne jeglichen Arbeitsaufwand oder Schmutzarbeit ist das Gerät wieder betriebsbereit.

Zu jedem Gerät wird eine detaillierte, dreisprachige Gebrauchsanweisung geliefert. Vertreter für die Schweiz ist die Firma O. Kleiner AG, 5610 Wohlen.

## Konstitution und Mechanismus bei der Chemilumineszenz zyklischer Diacylhydrazide

Von KARL-DIETRICH GUNDERMANN<sup>1</sup>

Organisch-Chemisches Institut, Technische Universität Clausthal, 3392 Clausthal-Zellerfeld (BRD)

### Summary

*Constitution and Mechanism in the Chemiluminescence of Cyclic Diacyl Hydrazides.* After a short introduction into the principles of luminescence, especially of chemiluminescence and bioluminescence a survey is given on substituent effects concerning fluorescence and chemiluminescence of cyclic diacyl hydrazides of the luminol type [3-(2-dialkylamino-vinyl)-phthalhydrazides, 4'-amino-biphenyl-2,3-dicarboxylic hydrazides, 4'-amino-stilbene-2,3-dicarboxylic hydrazides and amino-naphthalene-1,2-dicarboxylic hydrazides]. The chemiluminescence behavior of certain diazaquinones, e.g. 1,4-dihydro-naphtho-(2,3 g) phthalazindione (1.4), is regarded as evidence for the role of diazaquinones as key intermediates in the luminol type chemiluminescence.

Chemilumineszenz ist ein Sonderfall der Lumineszenzerscheinungen, wie sie auch im täglichen Leben häufig wahrgenommen werden und von denen nur einige genannt seien: das Bild beim Fernsehen (sowohl schwarz-weiß wie auch farbig), die Leuchtstoffröhren der Deckenbeleuchtung, die Leuchtziffern der Armbanduhren, das von der Waschmittelreklame gepriesene «weißeste Weiß», schließlich das Leuchten der Glühwürmchen in warmen Juninächten oder das weitaus eindrucksvollere der Leuchtkäfer in den Tropen, das Meeresleuchten: alles fällt unter den Begriff Lumineszenz.

Gemeinsam ist allen diesen Erscheinungen, daß sie auf der direkten Anregung von Elektronen beruhen: diese werden in einen höheren Quantenzustand versetzt – und bei ihrer mehr oder minder schnell erfolgenden Rückkehr in den Grundzustand geben sie ihre Anregungsenergie – wiederum mehr oder minder – in Form von sichtbarem Licht ab.

Lumineszenzlicht wird auch als «kaltes» Licht bezeichnet. Dies soll den Unterschied zu dem anderen großen Gebiet der Leuchterscheinungen kennzeichnen, wie er am einfachsten etwa an einer brennenden Kerze oder an einem Stück rotglühendem Eisen dargelegt werden kann: bei diesen Leuchterscheinungen ist die Quelle der Lichtenergie die Temperatur des betreffenden Körpers – sei er nun fest, flüssig (etwa aus dem Hochofen fließendes Eisen) oder gasförmig (wie die Verbrennungsprodukte der Kerze). Lumineszierende Stoffe haben auf jeden Fall nicht die Temperatur, die der Farbe ihres

Lichtes entsprechen würde: sie ist weit niedriger, daher der Name «kaltes Licht». Um bei dem Beispiel Eisenstück zu bleiben: wenn Eisen rotglühend ist, so hat es eine Temperatur von über 500°. Eine rote Leuchtstoffröhre oder eine rote Chemilumineszenz weist Temperaturen weit unter 100° auf.

Bei der Temperaturstrahlung findet sich ein sehr großer Anteil der Energie in den Schwingungen der Atome und Moleküle. Worin bestehen nun die Unterschiede in den Leuchtvorgängen in einer Leuchtstoffröhre, am Fernseh- oder Röntgenscreen – um zwei Beispiele zu nennen – einerseits, einer Chemilumineszenz im allgemeinen und einer Biolumineszenz wie beim Glühwürmchen andererseits?

Er besteht vor allem in der Art der Erzeugung der angeregten Elektronenzustände: in der Leuchtstoffröhre sind es elektrische Entladungen, bei manchen anderen sogenannten Luminophoren oder auch «Phosphoren» ist es sichtbares Licht (Sonnenlicht, Lampenlicht), bei den Leuchtziffern der Armbanduhr sind es radioaktive Strahlen – bei den Chemilumineszenzen dagegen ist es die Energie bestimmter chemischer Reaktionen, sehr häufig von Oxydationsreaktionen, die die angeregten Elektronenzustände hervorrufen.

Es gibt viele Analogien zwischen den Lumineszenzen anorganischer Materialien, wie den in der Technik heute weitverbreiteten Leuchtstoffen und denen organischer Materialien<sup>2</sup>.

Bei letzteren sind es meist Elektronen von Molekülorbitalen, die von dem höchsten besetzten bindenden Orbital zum energetisch nächst höheren antibindenden Orbital angehoben werden und von dort aus wieder in den Grundzustand zurückkehren, wobei die auftretenden Möglichkeiten (Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz) in dem bekannten Jablonski-Termschema zu sehen sind.

Am häufigsten führt die elektronische Anregung zu Singulettzuständen, bei denen das angeregte Elektron keine Spinveränderung erfahren hat, sondern antiparallelen Spin zu dem auf dem höchsten bindenden Orbital zurückbleibenden ursprünglichen Partner hat: kehrt es

<sup>1</sup> Nach einem Vortrag vor der Basler Chemischen Gesellschaft am 28. Januar 1971. Ausführliche Behandlung des Themenkreises in K.-D. GUNDERMANN, *Chemilumineszenz organischer Verbindungen*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1968.

<sup>2</sup> Vgl. H. P. KALLMANN in: H. P. KALLMANN und G. M. SPRUCH, *Luminescence of organic and inorganic materials*, John Wiley & Sons, New York 1960, S. 657.

zum Grundzustand zurück, so tritt Fluoreszenz auf. Vom ersten angeregten Singulettzustand kann aber durch sogenanntes Intersystem crossing unter Spinumkehr das angeregte Elektron zunächst den ersten angeregten Triplettzustand erreichen, der im allgemeinen energetisch etwas tiefer liegt als der erste angeregte Singulettzustand. Die Rückkehr aus dem ersten angeregten Triplettzustand ist ein «verbotener», weil wiederum mit Spinumkehr verbundener Übergang – was zur Folge hat, daß die Lebensdauer solcher Triplettzustände erheblich größer ist als die von angeregten Singulettzuständen: letztere haben eine Lebensdauer von etwa  $10^{-8}$  sec, erstere dagegen eine von  $10^{-4}$  sec bis zu einigen Sekunden. Rückkehr vom Triplettzustand ruft, wenn sie unter Emission von Licht erfolgt, Phosphoreszenz hervor. Gerade die längere Lebensdauer von Triplettzuständen macht die betreffenden angeregten Moleküle natürlich leichter einem chemischen Angriff zugänglich. Dies ist der Grund, weshalb bei den gleich zu besprechenden Chemilumineszenzreaktionen, die meist in Lösung erfolgen, Phosphoreszenzen viel seltener sind als Fluoreszenzen. BOWEN<sup>3</sup> hat deshalb geradezu Chemilumineszenz als durch chemische Energie angeregte Fluoreszenz definiert.

Bei den anorganischen Leuchtstoffen werden die Leuchtelektronen vom Valenzband ins Leitfähigkeitsband «angehoben» und kehren von hier direkt wieder zum Grundzustand im Valenzband zurück (dies gibt Fluoreszenz, jedoch meist im Ultravioletten) oder sie werden zunächst von einem Aktivatorzentrum oder einer «Falle» (trap) – bestimmten Fehlstellen im Gitter des Kristalls – festgehalten; sie benötigen thermische Energie, um von dort zunächst zum Leitfähigkeitsband und dann wieder zum Grundzustand im Valenzband zurückkehren zu können. «Verbotene» Übergänge spielen also auch für das Nachleuchten, das «Phosphoreszieren», eine wesentliche Rolle.

Bei den Chemilumineszenzen muß man zwei Hauptproblemgebiete unterscheiden. Der eine ist der physikalische Aspekt im engeren Sinne, d.h. die Frage, welche Möglichkeiten insbesondere die hier interessierenden organischen Moleküle zur elektronischen Anregung haben, und wie und in welchem Umfang die angeregten Elektronen vom höheren Quantenzustand wieder in den Grundzustand zurückkehren. Im Hinblick auf das eben Ausgeführte also: welche Zusammenhänge qualitativer

und quantitativer Art gibt es vor allem zwischen Fluoreszenz und Konstitution, wobei aber nicht nur letztere allein, sondern auch Lösungsmittel, Reaktionspartner oder sonstige im System anwesende Fremdmoleküle oder Ionen eine wesentliche Rolle spielen, dies vor allem wegen ihrer eventuellen Förderung oder «Löschung» der Lichtemission.

Der andere wesentliche Aspekt ist der chemische im engeren Sinne, d.h. die Frage, welche Reaktionen, genauer: welcher Reaktionsmechanismus die für die Erzeugung angeregter Moleküle notwendige Energie liefert. Soll bei einer Chemilumineszenz Licht im Sichtbaren ausgestrahlt werden, so ergibt sich aus der bekannten Beziehung  $E = h\nu$  eine notwendige Mindestenergie von 40 bis 80 kcal/Mol. Ein weiteres chemisches Problem von großer Wichtigkeit ist auch die Frage der Nebenreaktionen, die entweder gar nicht zur Lichterzeugung befähigt sind oder die die Lichtausbeute dadurch mehr oder minder stark herabsetzen, daß sie das reagierende Ausgangsmolekül, die Zwischenstufe (n) oder sonstige für das Zustandekommen der Chemilumineszenz wesentliche Molekülararten in «Dunkelreaktionen» verbrauchen. Wegen dieser Komplexität ist das Gebiet der Chemilumineszenz recht schwierig zu erforschen.

Auf dem Gebiet der Chemilumineszenzreaktionen ist am längsten bekannt eine Gruppe von Leuchterscheinungen, die in der Natur beobachtet werden: Glühwürmchen, wie erwähnt, faulende organische Materialien. In den letzten 50 Jahren, ganz besonders seit dem Ende der fünfziger Jahre sind hier bemerkenswerte Fortschritte erzielt worden.

Am besten bekannt ist zur Zeit die Leuchterscheinung einer Gruppe von in den USA vorkommenden Leuchtkäfern.

In Abb. 1 sind alle wichtigen Faktoren bei einer solchen biologischen Leuchterscheinung zusammengefaßt: Das Benzothiazolyl-thiazolin-carbonsäure-Derivat der Formel (1) ist ein sogenanntes Luciferin. Solche Luciferine gibt es auch bei anderen Leuchtorganismen – sie haben jeweils andere Konstitutionen; nur bei den Bakterien scheint ziemlich einheitlich ein und dasselbe Flavin-derivat als Luciferin zu dienen. In jedem Falle liegt eine niedermolekulare Substanz vor. Dieses Luciferin nun wird in Gegenwart eines Enzyms, einer «Luciferase», sowie der sogenannten Kofaktoren – hier Adenosintri-phosphorsäure (ATP) und Magnesiumionen – durch

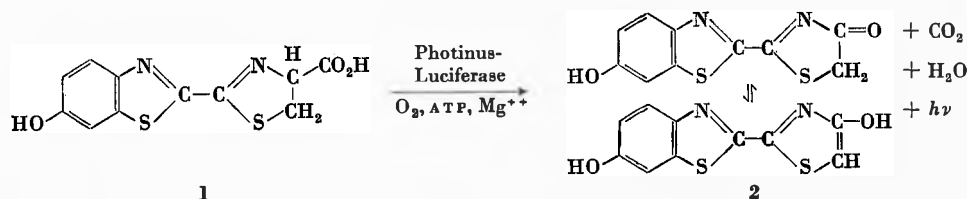


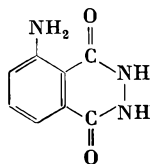
Abb. 1

<sup>3</sup> E. J. BOWEN, *Pure & Appl. Chem.* 9 (1964) 473.

Luftsauerstoff oxydativ decarboxyliert zum Thiazolion (2) und  $\text{CO}_2$ . Dabei wird Licht emittiert, das sein Maximum im grünen Spektralbereich hat.

Bemerkenswert ist, daß pro Molekül dieses Thiazol-derivates bis zu ein Lichtquant erzeugt wird: die Quantenausbeute erreicht hier nahezu 1,0. Dies ist nun charakteristisch für diese enzymatischen Chemilumineszenzen, die man unter dem Sonderbegriff Biolumineszenzen zusammenfaßt, daß sie in wäßrigem System (denn die lebenden Organismen sind ja wäßrige Systeme) solche hohen Quantenausbeuten erreichen. Andere Biolumineszenzen sind nicht ganz so effektiv: so beträgt die Quantenausbeute der Biolumineszenz des japanischen Muschelkrebschens *Cypridina* etwa 0,4, die von Bakterien, auf deren Tätigkeit das Leuchten von faulem Holz oder Fisch zurückgeht, etwa 0,3 nach den bisher vorliegenden Messungen. Solche hohen Quantenausbeuten hat man bisher in wäßrigen Systemen noch nicht entfernt erreicht, bemerkenswerterweise aber in nicht-wäßrigen Systemen (vgl. weiter unten),

Während schon vor etwa 300 Jahren – um 1690 – die erste anorganische Chemilumineszenz beobachtet wurde, nämlich die «Phosphoreszenz», das Leuchten bei der langsamen Oxydation von weißem Phosphor, wurden erste organische Chemilumineszenzreaktionen vor rund 100 Jahren bekannt. Sie waren relativ schwach. Ein großer Impuls kam durch die 1928 erstmals publizierte Chemilumineszenz des 3-Aminophthalhydrazids



Luminol

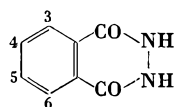
das bei der Oxydation in wäßrig-alkalischer Lösung, besonders in Gegenwart bestimmter Katalysatoren vom Metallkomplextyp, eine helle blaviolette Leuchterscheinung gab und daher auch den Namen Luminol erhielt. So hell das Licht aus diesem Versuch erscheint, so relativ wenig wirksam ist die Reaktion doch: sie liefert nur eine Quantenausbeute von etwa 1%, d.h. von 100 umgesetzten Luminolmolekülen kommt nur eines zur Lichtemission.

Obwohl sogleich nach der Entdeckung des Luminols eine äußerst intensive Forschungsarbeit in verschiedenen Arbeitskreisen einsetzte, gelang es dennoch lange nicht, Hydrazide zu synthetisieren, die das Luminol auch nur erreichten, geschweige denn übertrafen. Bis in die Zeit nach dem Zweiten Weltkrieg waren zudem die quantitativen Daten auf diesem Gebiet nur sehr spärlich, vor allem mangels geeigneter Meßvorrichtungen.

Immerhin stellte insbesondere der Engländer H. D. K. DREW mit seinen Mitarbeitern auf der Grundlage einer

großen Zahl substituierter Phthalhydrazide zwei Grundregeln bezüglich des Zusammenhangs zwischen Konstitution und Chemilumineszenz dieser Körperklasse (zu der das Luminol ja gehört) auf:

1. Die Steigerung ihrer Chemilumineszenzfähigkeit geht parallel mit dem Elektronendonatoreffekt der Substituenten: die Aminophthalhydrazide leuchten stärker als die Hydroxyphthalhydrazide, diese wieder stärker als die Methoxyphthalhydrazide usw.
2. Ein Substituent in der 3-Stellung des Phthalhydrazidsystems wirkt sich jeweils stärker aus als einer in der 4-Stellung (vgl. hierzu<sup>4</sup>).

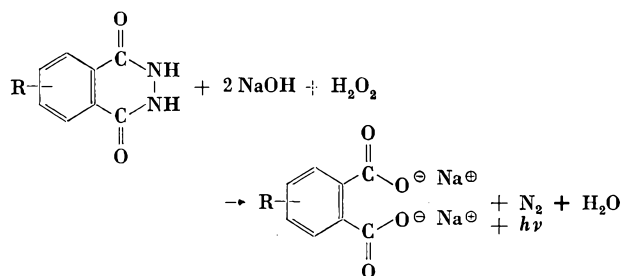


|                      | Reihenfolge | SPRUIT-VAN<br>DER BURG 1950 |
|----------------------|-------------|-----------------------------|
| 3-Amino-(Luminol)    | 1           | 100                         |
| 3-Methylamino-       | 2           | 60                          |
| 3,6-Di-acetamido-    | 3           |                             |
| 3-Hydroxy-           | 4           | 20                          |
| 3-Hydrazino-         | 5           |                             |
| 3-Acetamido-         | 7           | 1                           |
| 4-Amino-             | 8           | 4                           |
| 3,6-Dichlor-         | 9           |                             |
| 3-Chlor-             | 10          |                             |
| 4-Acetamido-         | 11          |                             |
| 3,6-Di-amino-        | 12          |                             |
| 3-Benzamido-         | 13          |                             |
| 3-Hydrazin-sulfonat  | 14          | 0,1                         |
| Phthalsäure-hydrazid | 15          | 0,02                        |
| 4,5-Di-amino-        | 16          |                             |
| 3-Nitro-             | 17          | 0,01                        |
| 4,5-Dichlor-         | 18          |                             |
| 4-Nitro-             | 19          |                             |

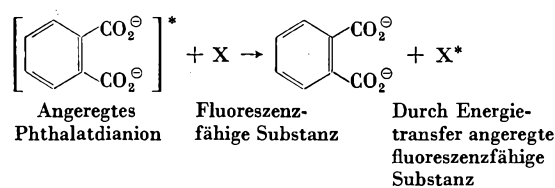
Abb. 2. Relative Chemilumineszenz-Intensitäten verschiedener Phthalhydrazide (nach H. K. D. DREW und Mitarbeiter, *J. Chem. Soc. [London] 1937, 586*)

Dies zeigt sich besonders deutlich beim Vergleich von 3- und 4-Amino-phthalhydrazid: letzteres leuchtet eine Größenordnung schwächer als Luminol. Diese von DREW aufgestellte und später von anderen Autoren bestätigte Reihe weist gewisse Probleme auf: so ist in der Tabelle das Phthalhydrazid selbst als chemilumineszierend aufgeführt, jedoch ist dieses Leuchten mit größter Wahrscheinlichkeit ebenso auf gewisse Verunreinigungen zurückzuführen wie das Leuchten des ebenfalls aufgeführten Nitro-phthalhydrazids: neuere Untersuchungen besonders hinsichtlich des Mechanismus der Luminol-Reaktion zeigten nämlich, daß ganz reines Phthalhydrazid gar nicht leuchten kann; das leuchtende Teilchen ist nach heutiger Kenntnis das jeweilige Di-anion der betreffenden Phthalsäure:

<sup>4</sup> H. D. K. DREW und F. H. PEARMAN, *J. Chem. Soc. (London) 1937, 1841*.



Letzteres muß also im Sichtbaren fluoreszieren können – und das ist beim Phthalsäure-dianion nicht der Fall. Wenn also bei der Oxydation von Phthalhydrazid Licht zu sehen ist, dann kann dies nur durch Energietransfer vom angeregten Phthalat-Dianion auf im Reaktionsgemisch anwesende, im Sichtbaren fluoreszierende Fremdmoleküle herrühren:



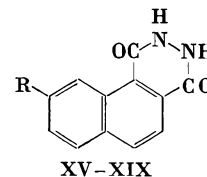
Bei nicht ganz frischen Phthalhydrazidpräparaten könnten dies kleine Mengen von Hydroxy-phthalhydrazid sein, das sich durch Luftoxydation gebildet hat. E. H. WHITE und Mitarbeiter<sup>5</sup> fanden kürzlich, daß in nicht-wäßrigem Milieu (z. B. Dimethylsulfoxid/tert. Butylat/Sauerstoff) beim Phthalhydrazid eine grünliche Chemilumineszenz dadurch auftritt, daß Energietransfer auf das in diesem Milieu fluoreszenzfähige Anion des Phthalhydrazids erfolgt. Das in der Tabelle aufgeführte Nitrophthalhydrazid ergibt sehr wahrscheinlich deshalb eine schwache Chemilumineszenz, weil sich durch Reduktionsvorgänge während der Einwirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  kleine Mengen Aminophthalsäurederivat bilden.

Die Rolle der Substituenten bei der Chemilumineszenz der subst. Phthalhydrazide besteht nach heutiger Kenntnis wohl im wesentlichen in der Beeinflussung der Fluoreszenz: Elektronendonatoren verschieben die Emission nach längeren Wellen; systematische neuere Untersuchungen stehen allerdings hier noch aus. Man kann dies aber wenigstens angedeutet sehen in Tabelle 1.

Wie ersichtlich, liegt die Emission beim Methoxy-Derivat bei 430 nm, beim Hydroxy-Derivat bei 512, bei den Dialkylaminoderivaten bei 515 nm. Im gleichen Sinne, wenn auch in anderem Verhältnis, nimmt die Lichtausbeute zu. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß in den wäßrig-alkalischen Lösungen in Gegenwart von Hämin noch weitere Faktoren von Einfluß sind. Zudem war die Reindarstellung der Dicarbonsäuren bisher noch nicht möglich. Diese Dicarbonsäuren sind aber gerade für eine genaue Bestimmung der Fluoreszenz-quantenausbeuten unentbehrlich.

<sup>5</sup> E. H. WHITE, D. F. ROSWELL und O. C. ZAFIRIOU, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 2462.

Tabelle 1. Fluoreszenz und Chemilumineszenz von 7-substituierten Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2)-hydraziden (XV–XIX) und von 8-Amino-naphthalin-dicarbonsäure-(2.3)-hydrazid (XXIIIa)



(nach K.-D. GUNDERMANN, W. HORSTMANN und G. BERGMANN, *Liebigs Ann. Chem.* 684 [1964] 127)

| Nr.              | R                                              | Fluoreszenz [nm]                                          | Chemilumineszenz [nm] | UV-Absorption [nm]                |
|------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| XVIII            | N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>               | A <sup>a</sup> 529<br>B <sup>b</sup> 515                  | 514                   | 410 331 274<br>360 260            |
| XIX <sup>d</sup> | N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> | A 529<br>B 516<br>C <sup>c</sup> 514                      | 514–518               | 410 331 274<br>360 260<br>360 260 |
| XVII             | NH <sub>2</sub>                                | A 513<br>B 485                                            | 483                   | 384 260<br>349 243                |
| XVI              | OH                                             | A 537<br>B 513                                            | 512                   | 402 323 264<br>373 251            |
| XV               | OCH <sub>3</sub>                               | A 527<br>B 521 417 <sup>e</sup><br>C 521 417 <sup>e</sup> | 415–420               | 371 250<br>337 235<br>337 235     |
| XXIIIa           | 8NH <sub>2</sub>                               | A 556<br>B 504                                            | 504                   | 362 264<br>270                    |

<sup>a</sup> A = Lösung des Hydrazids (1 · 10<sup>-3</sup> Mol/Liter in 0,2 n NaOH).

<sup>b</sup> B = Lösung wie bei A nach Abklingen der durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und Hämin bewirkten Chemilumineszenz.

<sup>c</sup> C = Dinatriumsalz der dem Hydrazid entsprechenden 7-substituierten Naphthalin-dicarbonsäure-(1.2) (1 · 10<sup>-3</sup> Mol/Liter in 0,2 n NaOH).

<sup>d</sup> Die Verbindungen XX und XXI zeigen dieselbe Lage der Maxima.

<sup>e</sup> Schwaches Nebenmaximum.

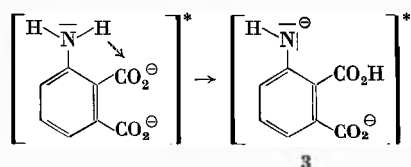
Wir haben seinerzeit die Untersuchungen an zyklischen Diacylhydraziden mit den jeweiligen Dialkylamino-Derivaten begonnen<sup>6</sup>. Dialkylaminogruppen sind starke Elektronendonatorgruppen, und daher sollte z. B. 3-Dimethylamino-phthalhydrazid eine stärkere Chemilumineszenz geben als das Luminol. Dies ist nicht der Fall, sondern im Gegenteil: werden die beiden Wasserstoffatome der Aminogruppe des Luminols nacheinander durch Methylgruppen substituiert, so nimmt die Chemilumineszenz drastisch ab: 3-Dimethylamino-phthalhydrazid gibt nur etwa 2% der Lichtausbeute des Luminols. Dies liegt an sterischer Resonanzhinderung; die Fluoreszenz der Hydrazide verhält sich genauso. Die Dialkylaminogruppe vermag sich infolge sterischer Behinderung durch die benachbarte Carbonylgruppe nicht koplanar zum System einzustellen. Dies gilt natürlich auch für das entsprechende Dicarboxylat-Anion.

Daß eine sterisch nicht behinderte Dialkylaminogruppe einen sehr ausgeprägt chemilumineszenzfördernden Effekt besitzt, zeigt die Tatsache, daß das nur etwa 10% der Lichtmenge des Luminols liefernde 4-Aminophthalhydrazid durch Methylierung bzw. Äthylierung an der

<sup>6</sup> K.-D. GUNDERMANN und M. DRAWERT, *Chem. Ber.* 95 (1962) 2018.

Aminogruppe zu einem das Luminol bis etwa 30% an Lichtausbeute übertreffenden System wird. Bemerkenswert ist auch die jeweilige Abhängigkeit der Fluoreszenzfähigkeit der Hydrazide von der Alkalinität des Milieus: Luminol hat in wäßrigem System ein sehr ausgeprägtes pH-Optimum bei pH-Werten um 11,0 – was einer Alkalinität von etwa 0,03 *n* entspricht. Dagegen erreichen Dialkylamino-phthalhydrazide und andere Dialkylamino-aryldicarbonsäurehydrazide ihr Chemilumineszenzoptimum erst bei merklich höherem pH, nämlich bei etwa 0,10 *n* Natronlaugekonzentration in wäßrigem Milieu. Dies ist natürlich bei Vergleichsmessungen mit Luminol als Standard in wäßrigen Systemen zu berücksichtigen.

Nach LEE und SELIGER<sup>7</sup> ist das Maximum der Fluoreszenzausbeute der beim Luminol als leuchtendes Reaktionsprodukt gebildeten 3-Aminophthalsäure direkt proportional deren Di-anionen-Konzentration, die wiederum ein scharfes pH-Optimum bei pH = 11,0 hat. Im angeregten Zustand kann in stärker alkalischem Milieu Deprotonierung der Aminogruppe und intramolekularer Protonentransfer zu dem nicht bzw. kaum fluoreszenzfähigen Di-anion (3) erfolgen:

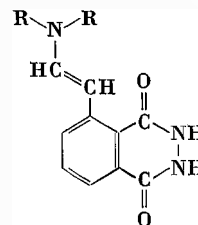


Eine solche Desaktivierung ist natürlich bei einer Dialkylaminophthalsäure nicht möglich.

Die günstige Wirkung einer Dialkylaminogruppe scheint nicht nur in einer Verstärkung der Fluoreszenz des Reaktionsproduktes bzw. der Verschiebung der Fluoreszenz nach längeren Wellen zu bestehen. Vielmehr dürfte auch eine Erhöhung der Oxydationsstabilität der Dialkylaminoderivate gegenüber den einfachen Aminoderivaten vorliegen, die sich dadurch andeutet, daß z. B. die Abklingkurve des Luminols nur in den ersten Sekunden recht genau einer Abklingkurve erster Ordnung entspricht, während sie danach offenbar einen Mechanismus höherer Ordnung anzeigt, der durch Nebenreaktionen bewirkt wird – dagegen zeigen 4-Dialkylamino-phthalhydrazide bis zum Verschwinden des Leuchtens eine ausgeprägte Abklingkurve erster Ordnung.

Wenn, wie erwähnt, ein elektronenliefernder Substituent in der 3-Stellung des Phthalhydrazid-Systems wirksamer ist als einer in 4-Stellung, so sollte der bei den 4-Dialkylamino-phthalhydraziden aufgefundene günstige Effekt von Dialkylaminogruppen unter Überwindung der sterischen Resonanzhinderung mittels des Vinylogieprinzips in die 3-Stellung zu bringen und damit stark chemilumineszierende subst. Phthalhydrazide erhältlich sein.

<sup>7</sup> H. LEE und H. H. SELIGER, *Photochem. Photobiol.* 11 (1970) 247.



Wie Tabelle 2 zeigt, geben sie zwar tatsächlich mehr Licht als das sterisch behinderte 3-Dimethylamino-phthalhydrazid, aber sie stehen weit unter dem Luminol, wobei ohnehin in rein wäßrigem Milieu überhaupt keine Chemilumineszenz beobachtet wird, sondern nur in mehr oder minder aprotischem, nämlich Dimethylsulfoxid mit tert. Butylat als Base und Sauerstoff als Oxydans.

Tabelle 2. Chemilumineszenz von 3-(2-Dialkylaminovinyl)-phthalhydraziden und 4'-(subst.) Amino-stilbendicarbonsäure-(2.3)-hydraziden

| SUBSTANZ | LICHTAUSBEUTE<br>(REL. EINHEITEN) | DMSO-KONZ.<br>VOL.-% |
|----------|-----------------------------------|----------------------|
|          | 100<br>3                          | 0<br>40              |
|          | 0<br>20                           | 0<br>40-45           |
|          | 0<br>10                           | 0<br>40-45           |
|          | 0                                 | 40                   |
|          | 0,8<br>0                          | 0<br>40              |
|          | 2<br>90                           | 0<br>40              |
|          | 0,2<br>7                          | 0<br>46              |

Auch die als phenyloge 3-Dialkylamino-phthalhydrazide zu betrachtenden 4'-Dialkylamino-diphenyl-1.2-dicarbonsäure-hydrazide geben keine starke Chemilumineszenz – wiederum als Folge der bekannten Koplanaritätsbehinderung bei Diphenylderivaten (Tabelle 3). In Tabelle 3 ist auch das aus zwei in den jeweiligen 6-Stellungen verknüpften Luminolresten aufgebaute Diluminyl aufgeführt. Seine Synthese erfolgte in folgender Weise (Abb. 3).



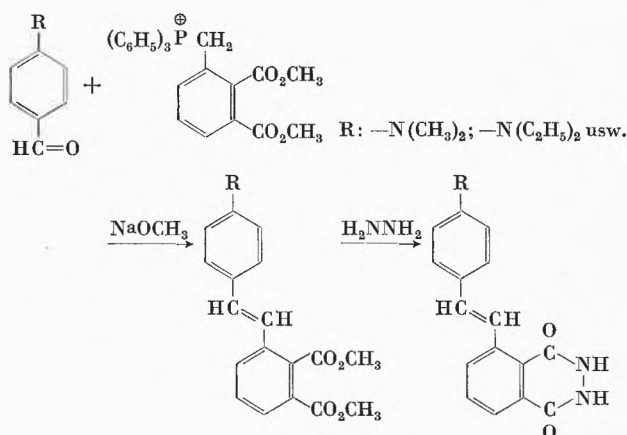
Tabelle 3. Chemilumineszenz von 4'-(subst.) Amino-biphenyl-dicarbonsäure-(1.2)-hydraziden

| VERBINDUNG | SYSTEM                                                                  | LICHTAUSBEUTE LUMINOL <sup>+</sup> |
|------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
|            | H <sub>2</sub> O / NaOH / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>HÄMIN        | 0,75 %                             |
| II         | H <sub>2</sub> O / DMSO / HÄMIN<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 20% lg | 3,1 %                              |
| II         | DMSO / KTB<br>0,02 MOL/l                                                | 2,0 %                              |
|            | H <sub>2</sub> O / NaOH / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>HÄMIN        | 0,3 %                              |
| II         | H <sub>2</sub> O / DMSO 20% lg<br>HÄMIN / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 0,45 %                             |
| II         | DMSO / KTB<br>0,02 MOL/l                                                | 4,0 %                              |
|            | H <sub>2</sub> O / NaOH / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>HÄMIN        | 6,0 %                              |
| II         | H <sub>2</sub> O / DMSO 30% lg                                          | 10,0 %                             |
| II         | DMSO / KTB<br>0,02 MOL/l                                                | 30,0 %                             |

<sup>+</sup> BEZOGEN AUF LUMINOL IM SYSTEM H<sub>2</sub>O / NaOH / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / HÄMIN  
KTB: K-tert. BUTYLAT

Maximal erreicht es in aprotischem System 30% des Luminols, also nicht etwa dessen doppelte Lichtausbeute. Die beiden Benzolkerne dürften zueinander senkrecht stehen; dies wird zur Zeit gerade untersucht, vor allem auch hinsichtlich möglicher Energieübertragungsprozesse.

Erheblich bessere Ergebnisse brachten Stilbenderivate, die wie folgt synthetisiert wurden:



Hier wurden bis zu 90% der Lichtausbeute des Luminols erreicht.

Die bisher am stärksten leuchtenden Hydrazide sind bestimmte Naphthalin-dicarbonsäure-Derivate. Dies war insofern von vornherein zu erwarten, als Naphthalindicarbonsäure-1.2 und -2.3 selbst schon an der Grenze des Sichtbaren – mit  $\lambda_{\max}$  um 360 nm – als Di-Anionen

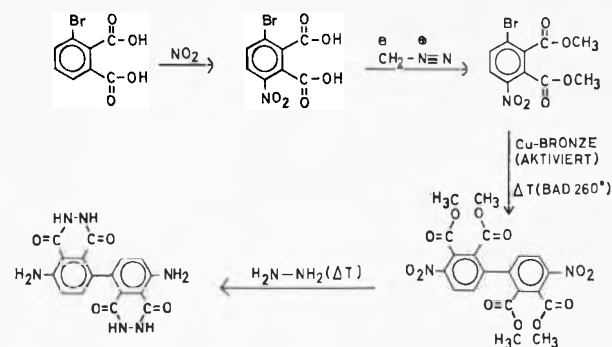
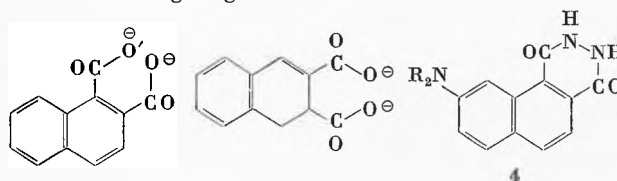


Abb. 3. Synthese des «Diluminyls»

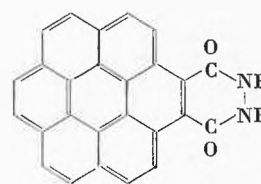
fluoreszieren. Aber schon DREW<sup>8</sup> hatte gefunden, daß die Chemilumineszenz der Naphthalindicarbonsäure-hydrazide nur sehr schwach ist. 7-Dialkylamino-naphthalin-1.2-dicarbonsäure-hydrazide (4) stellen in gewissem Sinne Vinyloge der 3-Dialkylamino-phthalhydrazide dar, indem die Vinylgruppierung in einen zweiten aromatischen Ring eingebaut ist.



So wurde etwa das Dreifache der Luminol-Lichtausbeute erzielt. Die Verbindungen dieses Typs sind bisher die stärkst leuchtenden Hydrazide, die man kennt. Sie sind wegen des relativ großen Abstandes ihrer Emissionsmaxima von ihren Absorptionsmaxima (die beim Luminol z.B. noch teilweise übereinanderliegen), auch gut für Stop-flow-Experimente geeignet, um die Kinetik dieser Reaktionen zu untersuchen.

Die Tabelle zeigt, daß die isomeren 6- und 5-Dialkylamino-naphthalin-dicarbonsäure-1.2-hydrazide den 7-Dialkylaminoderivaten zurückstehen.

Die Vergrößerung des aromatischen Ringsystems der Hydrazide stößt bald auf Grenzen, die teils durch die zunehmende Schwerlöslichkeit der Hydrazide, vor allem aber darin gegeben sind, daß die Zusammenhänge zwischen Fluoreszenz des Dianions entsprechender Dicarbonsäuren und Konstitution kompliziert werden, wie das Beispiel des Coronendicarbonsäure-hydrazids zeigt:

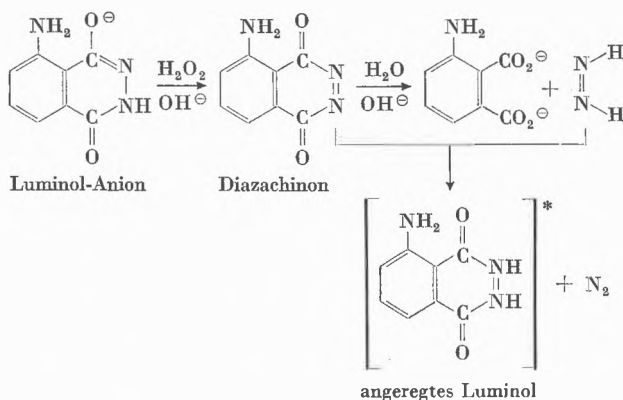


Das Anion der Säure fluoresziert nicht im Sichtbaren!

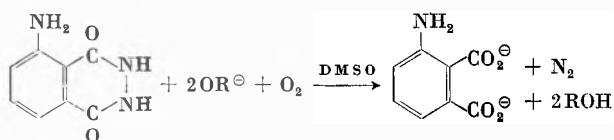
Welche chemische Reaktion liefert nun die Anregungsenergie für die Chemilumineszenz der Hydrazide?

<sup>8</sup> B. E. CROSS und H. D. K. DREW, *J. Chem. Soc. (London)* 1949, 1532.

Bereits in der ersten Arbeit über die Luminol-Chemilumineszenz von ALBRECHT im Jahre 1928 war die Ansicht ausgesprochen worden, daß zumindest die Hauptreaktion bei der Oxydation solcher Hydrazide über zyklische Azoverbindungen verlaufe und daß dabei 3-Aminophthalsäure als Endprodukt entstehe. Besonders KAUTSKY und Mitarbeiter<sup>9</sup> haben diesen Mechanismus durch Experimente zu untermauern versucht.

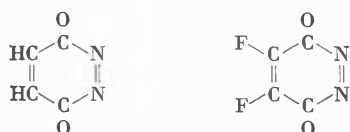


ALBRECHT und KAUTSKY nahmen an, daß aus der zyklischen Azoverbindung durch Hydrolyse das (damals noch völlig unbekannte) Diimin entstehe, das mit noch unumgesetztem Azokörper in einer Redoxreaktion Stickstoff und Hydrazid, letzteres in angeregtem Zustand, liefern sollte. Erst E. H. WHITE und seinen Mitarbeitern<sup>10</sup> ist es gelungen, 3-Aminophthalsäure als Reaktionsprodukt zu isolieren, indem sie die in wäßrigem Milieu wegen rascher Weiteroxydation der 3-Aminophthalsäure sehr unübersichtlich verlaufende Reaktion in aprotischem Milieu – Dimethylsulfoxid, K-tert. Butylat und Sauerstoff – ausführten. Sie bestimmten die Bruttogleichung der Reaktion in diesem aprotischen Milieu als:

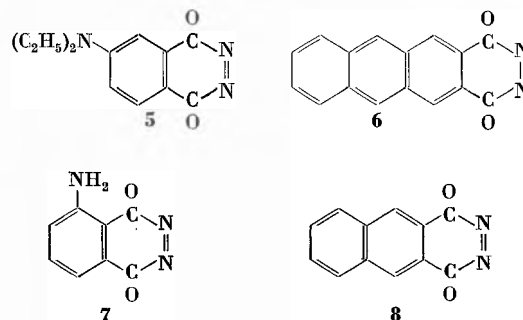


Über Zwischenprodukte wurden ebenfalls Hypothesen aufgestellt, jedoch nicht experimentell bewiesen.

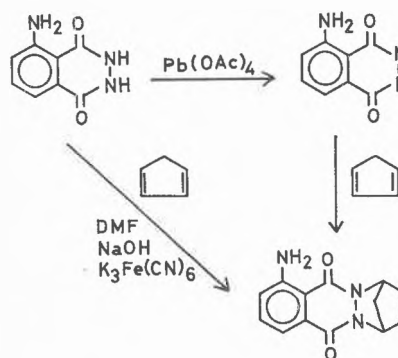
CLEMENT<sup>11</sup> und KEALY<sup>12</sup> synthetisierten Anfang der sechziger Jahre Diazachinone, die sich aber nicht von chemilumineszenzfähigen Hydraziden ableiten:



Zwei aus stark chemilumineszierenden Hydraziden erhaltene Diazachinone sind (5) und (6)<sup>13</sup>:



Das Luminol-Diazachinon (7) – hier war ganz offensichtlich die primäre Aminogruppe des Luminols ungünstig – konnte bisher nicht rein dargestellt werden.



OMOTE, MIYAKE u. SUGIYAMA 1967

Abb. 4. Abfangreaktion von Luminol-Diazachinon (7) mit Cyclopentadien

Japanische Autoren<sup>14</sup> berichteten über eine Abfangreaktion des in Substanz nicht hergestellten Luminol-derivates. Der Arbeitskreis um E. H. WHITE<sup>15</sup> stellte das von der Naphthalin-dicarbonsäure-2.3 abgeleitete Diazachinon (8) dar, das bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxid Chemilumineszenz im Bereich um 365 nm zeigte.

Wir haben hauptsächlich die Chemilumineszenz des Anthracen-Derivates (6) studiert, weil die Anthracen-dicarbonsäure-2.3 als Dianion stark um 430 nm fluoresziert. Ihr Hydrazid chemiluminesziert blau (430 nm) mit etwa 10% der Luminollichtausbeute. Beim Diazachinon (6) tritt in wäßriger acetonartiger Lösung mit  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NaOH}$  (schwächer mit  $\text{O}_2$ ) schnell ablaufende blaue Chemilumineszenz auf.

In den Abbildungen 5 und 6 ist der Einfluß der Wasserstoffperoxid- und der  $\text{NaOH}$ -Konzentration zu sehen:

<sup>9</sup> H. KAUTSKY und K. H. KAISER, *Z. Naturforsch.* 5b (1950) 353.

<sup>10</sup> E. H. WHITE, O. ZAFIRIOU, H. H. KÄGI und J. M. HILL, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 940.

<sup>11</sup> R. A. CLEMENT, *J. Org. Chem.* 25 (1960) 1724.

<sup>12</sup> J. KEALY, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1962) 966.

<sup>13</sup> K.-D. GUNDERMANN, H. FIEGE und G. KLOCKENBRING, *Liebigs Ann. Chem.* 738 (1970) 140.

<sup>14</sup> Y. OMOTE, T. MIYAKE und N. SUGIYAMA, *Bull. Chem. Soc. Japan* 40 (1967) 2446.

<sup>15</sup> E. H. WHITE, E. C. NASH, D. R. ROBERTS und O. ZAFIRIOU, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 5932.

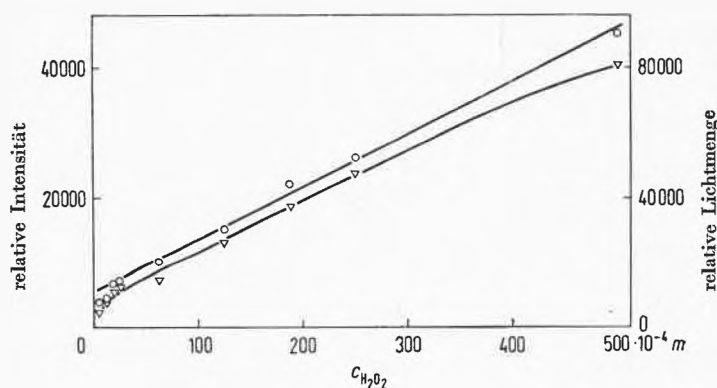


Abb. 5. Abhängigkeit der Lichtintensität und der Lichtausbeute bei der Chemilumineszenz von **6** von der Wasserstoffperoxid-Konzentration (nach<sup>13</sup>)

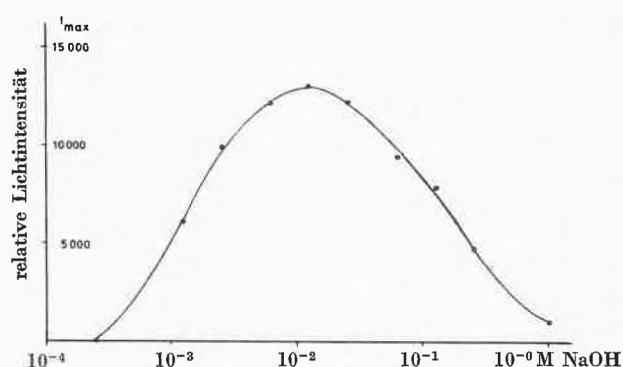


Abb. 6. Abhängigkeit der Chemilumineszenz-Maximalintensität von **6** von der Natriumhydroxid-Konzentration

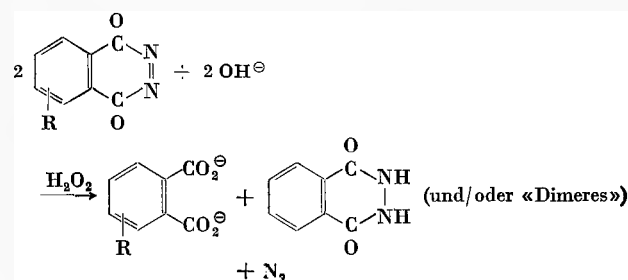
Lichtintensität und Lichtmenge zeigen lineare Abhängigkeit von der Wasserstoffperoxid-Konzentration. Der Natronlauge-Konzentrationsseinfluß entspricht einer maximalen Konzentration an  $O_2H$ -Anionen; er hat nichts mit der Fluoreszenz des Reaktionsproduktes zu tun (im Gegensatz zur Luminol-Chemilumineszenz). Die Chemilumineszenz von (**6**) stimmt mit der Chemilumineszenz der häminkatalysierten Oxydation des Hydrazids überein<sup>16</sup>.

Daß das Reaktionsprodukt und das emittierende Teilchen schließlich – wie beim Anthracendicarbonsäurehydrazid selbst! – Anthracendicarbonsäure-dianion ist, erweist die Übereinstimmung des Chemilumineszenz-Emissionsspektrums von (**6**) mit dem Spektrum der Fluoreszenz von Anthracendicarbonsäure-Dianion<sup>13</sup>.

Anthracendicarbonsäure und ihr Hydrazid wurden auch präparativ aus den Chemilumineszenzansätzen isoliert.

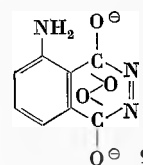
Die Bestimmung der relativen Lichtausbeuten ist im Falle der Diazachinone sehr schwierig, weil in wäßrigem System die Reaktion sehr schnell abläuft und von vielen Nebenreaktionen begleitet ist. Die Chemilumineszenz hängt extrem von der Mischgeschwindigkeit ab; dabei

ist eine besondere Apparatur notwendig. Wir sind dabei, auch aprotische Systeme zu untersuchen. Die bisherigen Ergebnisse zeigen jedoch recht befriedigende Übereinstimmung mit den zu erwartenden Relationen. Die Summenformel der Umsetzung ist:



Die Menge an zurückgebildetem Hydrazid nimmt mit wachsender Wasserstoffperoxid-Konzentration ab.

Alle Befunde deuten darauf hin, daß in der Tat die Chemilumineszenz der Hydrazide vom Luminoltyp über solche Diazachinone verläuft. Insofern dürfte die Annahme von ALBRECHT und von KAUTSKY bezüglich des Reaktionsmechanismus richtig sein. Nicht in Einklang mit KAUTSKYS Hypothese ist die Notwendigkeit von Wasserstoffperoxid.



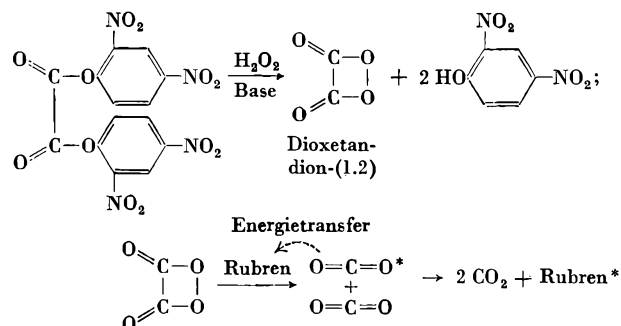
Was ist nun der energieliefernde Schritt, also der eigentliche Anregungsschritt? RAUHUT und Mitarbeiter<sup>17</sup> schlugen ein zyklisches Peroxid (**9**) vor, das in einem stark exergonen (über 100 kcal/Mol) Zerfall in Stickstoff und Aminophthalat (in unserem Falle Anthracendicarboxylat) unter simultaner Lösung aller betroffenen Bindungen die Anregungsenergie liefert. Unsere Ergebnisse sprechen zumindest nicht gegen diese Zwischenstufe, für die auch andere experimentelle Ergebnisse vorliegen, z. B. Markierungsversuche mit  $^{18}\text{O}$ : wird die Oxydation des Luminols mit  $^{18}\text{O}_2$  vorgenommen, so findet sich in der entstehenden Aminophthalsäure je ein  $^{18}\text{O}$ -Atom in jeder der beiden Carboxylgruppen<sup>10</sup>.

Zum Unterschied von einer Reihe von anderen Chemilumineszenz- und Biolumineszenzreaktionen ist hier noch keine nähere Untersuchung erfolgt, in welcher Weise bei der exothermen Zerfallsreaktion des Peroxids (**9**) elektronisch angeregte Spezies entstehen: die organischen Chemilumineszenz- und anderen Lumineszenzreaktionen sind ja mechanistisch dadurch gekennzeichnet, daß beim Anregungsschritt ein (oder mehrere) Leuchtelektron(en) in ein energiereicheres Orbital gehoben wird (werden).

<sup>16</sup> K.-D. GUNDERMANN und H. FIEGE, *Liebigs Ann. Chem.* 743 (1971) 200.

<sup>17</sup> M. M. RAUHUT, A. M. SEMSEL und B. G. ROBERTS, *J. Org. Chem.* 31 (1966) 2431.

Solche Elektronenübergänge finden z.B. bei den in neuerer Zeit durch HERCULES<sup>18</sup> und andere<sup>19</sup> intensiv studierten Radikationen-Chemilumineszenzreaktionen statt: die Kaliumverbindung des DPA\* enthält ein Radikalanion, das Dichlorderivat ein potentiell Radikal-kation. Die Leuchtreaktion kommt dadurch zustande, daß vom Anion ein Elektron auf ein antibindendes Orbital des «Kations» übertragen wird; bei seiner Rückkehr in den Grundzustand erfolgt Chemilumineszenz.



Bei den anfangs ebenfalls erwähnten aktiven Oxal-säureestern wird als Zwischenprodukt Dioxetandion angenommen; sein Simultanzerfall müßte bei Geltung der Woodward-Hoffmann-Regel ein angeregtes Molekül CO<sub>2</sub> und eines im Grundzustand liefern. Dieses einfachste Dioxetanderivat ist nach MCCAPRA<sup>20</sup> nur ein Prototyp für kompliziertere Dioxetanderivate, wie sie nach heutiger Kenntnis bei vielen Chemi- und Biolumineszenzreaktionen angenommen werden als die Zwischenstufe, deren Zerfall die elektronische Energie liefert:

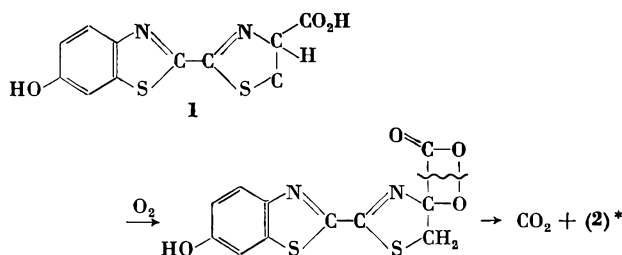
\* 9,10-Diphenylanthracen.

<sup>18</sup> D.M.HERCULES, *Science* 145 (1964) 808; s. auch <sup>1</sup>, S. 120 ff.

<sup>19</sup> E. A. CHANDROSS und F. I. SONNTAG, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 1089.

<sup>20</sup> F. MCCAPRA, *Chem. Commun.* 1968, 155.

<sup>21</sup> T. A. HOPKINS, H. H. SELIGER, E. H. WHITE und M. W. CASS, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 7148.



Als Beispiel hierfür sei nochmals das Photinus-Luciferin in dieser Hinsicht betrachtet<sup>21</sup>. Wenn es wirklich den Simultanzerfall des Rauhutschen Peroxids gibt, so mußte man unter Umständen ebenfalls theoretisch voraussagen können, ob auf Grund der Woodward-Hoffmann-Regel der Symmetrieeerhaltung tatsächlich angeregte Orbitale zu erwarten sind.

Aber beim Luminol ist man sich noch keineswegs darüber einig, welcher Anregungsschritt nun wirklich der entscheidende ist: Übereinstimmung scheint bei den meisten Autoren darüber zu herrschen, daß in der Tat Diazachinonderivate als Zwischenstufen vorkommen.

Wenn zum Schluß noch ein Ausblick gegeben werden soll, was ein besonders interessantes Problem auf dem Chemilumineszenzgebiet sei, so ist es dies: wir sahen, daß in wäßrigen Systemen bisher nicht-enzymatisch katalysierte Reaktionen mit viel geringeren Quantenausbeuten ablaufen als die Biolumineszenzreaktionen, die ja enzymatisch katalysiert sind. In den aprotischen Systemen Oxalate/Phthalsäureester liegt gerade etwa der «Mittelbereich» zwischen diesen Extremen. Offensichtlich kommt es sehr auf die durch die Proteinbindung konformativ gegebene Orientierung der anzuregenden und angeregten Moleküle an. Wir haben jetzt das Studium von an Makromoleküle gebundenen chemilumineszenzfähigen Gruppen begonnen.

## 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

## Effect of Solvents on the Spectra of 1,5-Disubstituted 2,4-Dithiobiurets\*

### Summary

The ultraviolet absorption of several 1,5-disubstituted 2,4-dithiobiurets was examined in a series of solvents covering a wide range of polarity. Transition energies were plotted against *Z*-values<sup>9</sup>. A linear relationship was observed between the transition energy (*E<sub>T</sub>*) and *Z*-value for *n* → *π*\* transition. These transitions are identified as the charge-transfer (c.t.) transition.

### Introduction

Dithiobiuret has been used as insecticide, plasticizer, rubber accelerator and intermediate for the production

of thermoplastic and water-repellent resins<sup>1</sup>. It has been used as qualitative and quantitative analytical reagent. The cuprous complex has been proposed as fungicide. Some copper and nickel complexes have been prepared from aqueous solutions, their visible-reflectance and infrared spectra and magnetic properties have been studied<sup>2</sup>. An infrared spectral assignment has been proposed for the silver dithiobiuret complex<sup>3</sup>. Practically

\* Received May 11, 1971.

<sup>1</sup> R. L. SPERRY, U. S. Patent, 2,371,112; *Chem. Abstr.* 39 (1945) 3556.

<sup>2</sup> G. A. MELSON, *Proc. IXth I. C. C. C.* 234 (1966).

<sup>3</sup> W. I. STEPHEN und A. TOWNSEND, *J. Chem. Soc. (A)* 1966, 166.

Table I. Spectral Data on DP and DPT

| Solvent                                  | Z-value | Dielectric constant | DP                   |                   |        | DPT                  |                   |        |
|------------------------------------------|---------|---------------------|----------------------|-------------------|--------|----------------------|-------------------|--------|
|                                          |         |                     | $\lambda_{\max}$ (Å) | $\epsilon_{\max}$ | $f$    | $\lambda_{\max}$ (Å) | $\epsilon_{\max}$ | $f$    |
| Dioxane (Diox)                           | —       | 2.21                | 2940                 | 22 536            | 1.3517 | 2870                 | 22 248            | 1.0308 |
| Carbon tetrachloride (CCl <sub>4</sub> ) | —       | 2.22                | 2980                 | 21 487            | 0.6851 | 2950                 | 21 665            | 0.7394 |
| Chloroform (CHCl <sub>3</sub> )          | 63.2    | 4.64                | 2970                 | 20 972            | 1.0305 | 2940                 | 21 078            | 0.7293 |
| Dichloromethane (DCM)                    | 64.2    | 9.08                | 2980                 | 21 903            | 1.0011 | 2950                 | 21 229            | 0.8437 |
| Pyridine (Py)                            | 64.0    | 12.3                | 3040                 | 21 887            | 0.3309 | 3050                 | 18 965            | 0.2560 |
| 1-Butanol (1-BuOH)                       | 77.7    | 17.1                | 2920                 | 25 526            | 1.2743 | 2880                 | 25 490            | 0.9690 |
| 1-Propanol (1-PrOH)                      | 78.3    | 20.1                | 2910                 | 25 411            | 1.4930 | 2870                 | 24 955            | 1.3860 |
| Ethanol (EtOH)                           | 79.6    | 24.3                | 2890                 | 25 190            | 1.1496 | 2850                 | 24 905            | 1.0661 |
| Methanol (MeOH)                          | 83.6    | 32.6                | 2870                 | 24 741            | 1.2628 | 2840                 | 23 490            | 1.0146 |
| Acetonitrile (An)                        | 71.3    | 36.2                | 2900                 | 23 335            | 1.1822 | 2870                 | 23 770            | 0.9601 |
| Dimethylformamide (DMF)                  | 68.5    | 37.0                | 2850                 | 29 678            | 1.3397 | 2850                 | 27 507            | 1.1556 |
| Dimethylsulphoxide (DMSO)                | 71.1    | 46.6                | 2960                 | 27 641            | 1.4269 | 2910                 | 22 401            | 1.1080 |
| Formamide (FA)                           | 83.3    | 109.5               | 2780                 | 21 479            | 0.7285 | 2800                 | 21 131            | 0.5659 |

no work has been done on 1,5-disubstituted 2,4-dithiobiurets except their synthesis, as revealed from the available literature. Several 1,5-disubstituted 2,4-dithiobiurets have been prepared by DIXIT's method<sup>4</sup>.

For most chemical processes and for spectroscopic transition, the properties of the solvent group immediately around the species of concern, controls the course of events. A more general empirical parameter was given by KOSOWER<sup>5,6</sup> with the discovery that the charge transfer absorption band of 1-ethyl 4-carbomethoxy pyridinium iodide was extremely sensitive to the solvent. The transition energy corresponding to the absorption band was defined as the Z-value for the solvent in which it was measured.

The purpose of the present paper is to study the effect of solvents of different solvent polarities on the electronic transitions of some 1,5-disubstituted 2,4-dithiobiurets. These compounds have been found to exhibit  $n \rightarrow \pi^*$  transitions in the ultraviolet region. It is observed that Z-values are useful in the analysis of the results.

## Experimental

### Chemicals

All the solvents used were of either B. D. H. 'AnalaR' quality or E. Merck 'G. R.' quality. Freshly distilled solvents<sup>7</sup> were used in all the experiments and the solutions were prepared immediately before use.

### Spectral measurements

The absorbance measurements were made at  $25 \pm 1^\circ\text{C}$  with a UV-Vis 139 Perkin-Elmer spectrophotometer using 0.5 cm matched quartz cells. The absorption maxima were measured carefully in the usual way.

<sup>4</sup> S. N. DIXIT, *J. Ind. Chem. Soc.* 407 (1962).

<sup>5</sup> E. M. KOSOWER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3253.

<sup>6</sup> E. M. KOSOWER, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 3261.

<sup>7</sup> A. WEISSBERGER, E. S. PROSKAUER, J. A. RIDDICK and E. E. TOOPS jr., *Techniques of Organic Chemistry*, Vol. VII, Interscience, New York 1955.

<sup>8</sup> C. N. R. RAO, *Ultraviolet and Visible Spectroscopy—Chemical Applications*, second edition, Butterworth, London 1967, p. 14–5.

The oscillator strength ( $f$ ) was calculated from the following relation:

$$f = 4.32 \times 10^{-9} \int \epsilon dv,$$

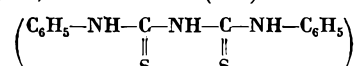
$$\text{utilising } \lambda_{\max} \Delta \bar{\nu} = \int \epsilon dv,$$

where  $\Delta \bar{\nu}$  is the wave number of the half band width. Transition energy ( $E_T$ ) was calculated from the relation

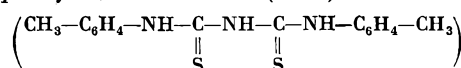
$$E_T (\text{kcal/mole}) = 2.859 \times 10^5 \times \frac{1}{\lambda_{\max} (\text{in } \text{\AA})}.$$

The spectra of

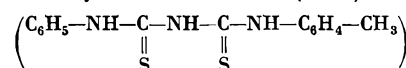
1,5-diphenyl 2,4-dithiobiuret (DP)



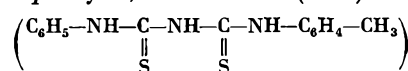
1,5-di-*p*-tolyl 2,4-dithiobiuret (DPT)



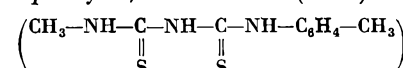
1-Phenyl 5-*o*-tolyl 2,4-dithiobiuret (POT)



1-Phenyl 5-*p*-tolyl 2,4-dithiobiuret (PPT)



1-Methyl-5-*p*-tolyl 2,4-dithiobiuret (MPT)



were measured in a series of solvents, varying in polarity from chloroform ( $Z$  63.2) to methanol ( $Z$  83.6). The results are summarized in tables I and II. The transition energies in different solvents are plotted against Z-values (cf. fig. 1 to 3).

## Discussion

The electronic transitions of low intensities and low  $f$ -values are classified as  $n \rightarrow \pi^*$  transitions (i.e. around 280 nm and above)<sup>8</sup>.

Table II. Spectral Data on POT, PPT and MPT

| Solvent           | POT                  |                   |        | PPT                  |                   |        | MPT                  |                   |        |
|-------------------|----------------------|-------------------|--------|----------------------|-------------------|--------|----------------------|-------------------|--------|
|                   | $\lambda_{\max}$ (Å) | $\epsilon_{\max}$ | $f$    | $\lambda_{\max}$ (Å) | $\epsilon_{\max}$ | $f$    | $\lambda_{\max}$ (Å) | $\epsilon_{\max}$ | $f$    |
| Diox              | 2930                 | 16 682            | 0.5873 | 2850                 | 18 769            | 0.7994 | 2860                 | 18 400            | 0.5326 |
| CCl <sub>4</sub>  | 2990                 | 16 608            | 0.3408 | 2970                 | 18 238            | 0.4844 | 2930                 | 20 070            | 0.5635 |
| CHCl <sub>3</sub> | 2960                 | 16 237            | 0.5294 | 2950                 | 18 019            | 0.7104 | 2910                 | 23 610            | 0.7446 |
| DCM               | 2960                 | 16 898            | 0.6205 | 2950                 | 19 062            | 0.9607 | 2890                 | 22 100            | 0.4774 |
| Py                | 3030                 | 13 751            | 0.1188 | 3040                 | 17 371            | 0.2461 | 3030                 | 21 790            | 0.2165 |
| 1-BuOH            | 2920                 | 18 579            | 0.6926 | 2900                 | 22 362            | 0.9274 | 2850                 | 23 100            | 0.8682 |
| 1-PrOH            | 2910                 | 18 279            | 0.8213 | 2890                 | 22 274            | 0.7812 | 2840                 | 24 050            | 0.7793 |
| EtOH              | 2900                 | 17 984            | 0.7447 | 2880                 | 21 529            | 1.3200 | 2830                 | 22 600            | 0.9471 |
| MeOH              | 2870                 | 17 194            | 0.7078 | 2870                 | 21 266            | 0.8360 | 2820                 | 16 320            | 0.4937 |
| An                | 2900                 | 18 742            | 0.6314 | 2870                 | 20 521            | 0.8271 | 2830                 | 21 300            | 1.1230 |
| DMF               | 2820                 | 21 454            | 0.7414 | 2850                 | 24 887            | 0.9679 | 2790                 | 22 510            | 0.4084 |
| DMSO              | 2940                 | 18 626            | 0.7724 | 2940                 | 23 751            | 1.1082 | 2910                 | 18 230            | 0.8034 |
| FA                | 2770                 | 16 497            | 0.3815 | 2800                 | 15 826            | 0.2018 | 2770                 | 17 320            | 0.3741 |

On examining (fig. 1 to 3), it is revealed that except for dimethylformamide (DMF), formamide (FA), pyridine (Py), acetonitrile (An) and dimethyl sulphoxide (DMSO), the  $E_T$  and  $Z$ -values<sup>9</sup> follow a linear relationship. The marked deviation in the transition energies of DMSO, DMF, FA, Py and An indicates a specific solute-solvent interaction.

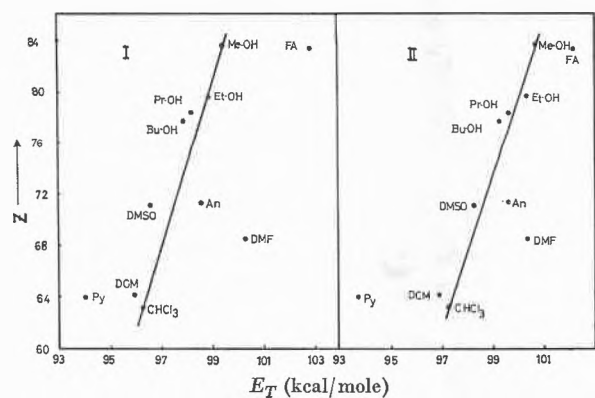


Fig. 1. Left half I. Transition energies for  $n \rightarrow \pi^*$  transition of POT versus  $Z$ ; right half II, transition energies for  $n \rightarrow \pi^*$  transition of PPT versus  $Z$

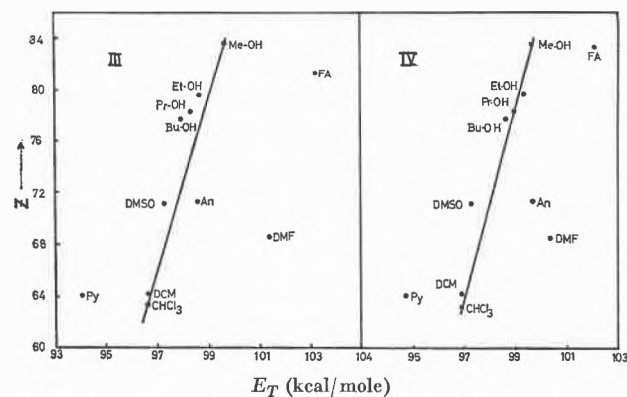


Fig. 2. Left half III. Transition energies for  $n \rightarrow \pi^*$  transition for POT versus  $Z$ ; right half IV, transition energies for  $n \rightarrow \pi^*$  transition of PPT versus  $Z$

<sup>9</sup> E.M. KOSOWER, *Physical Organic Chemistry*, Wiley, New York 1968, p. 270-1.

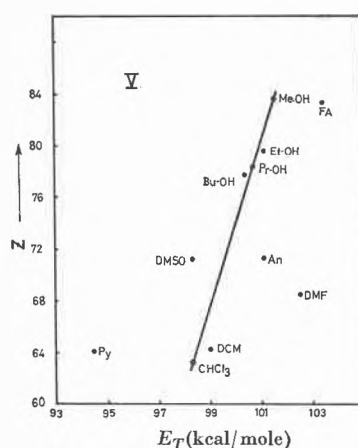


Fig. 3. Transition energies for  $n \rightarrow \pi^*$  transition for MPT versus  $Z$

#### Solvent-effect on $n \rightarrow \pi^*$ transitions

Inspection of the data (cf. Tables I and II) indicates that changing the solvent from chloroform ( $Z$  63.2) to methanol ( $Z$  83.6):  $n \rightarrow \pi^*$  transitions exhibits a 'blue shift'.

The difference in transition energies for the solvents chloroform (CHCl<sub>3</sub>) and methanol (MeOH) can be directly derived from experimental data. This quantity

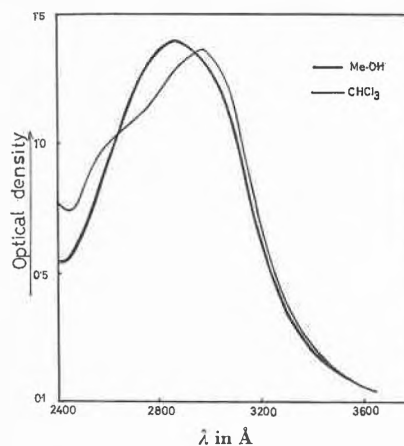
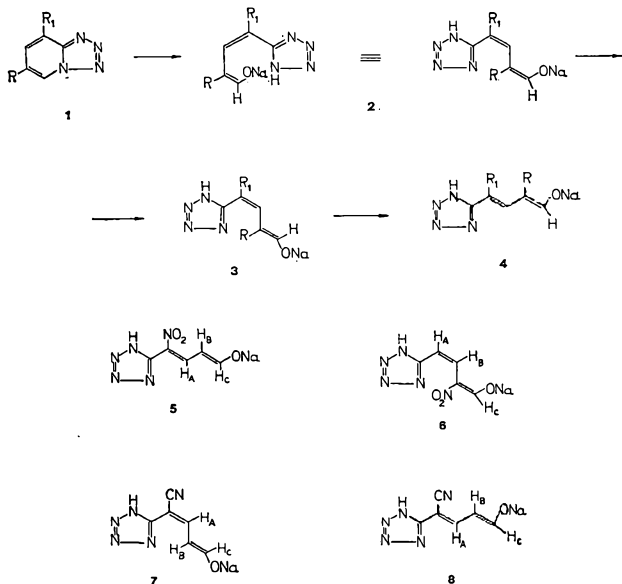


Fig. 4. Spectra of DP (—) in chloroform and (---) in methanol

<sup>3</sup> V. PIRC, B. STANOVNIK und M. TIŠLER, *Monatsh. Chem.* 102 (1971) 837.



tronlauge oder in anderen Basen (z. B. Alkoholate, Morpholin usw.), wobei eine NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion auf eine grundlegende Veränderung des bityklischen Systems hindeutete. Wir konnten die Natriumsalze der entstandenen Dienole isolieren und den Reaktionsverlauf wie folgt erklären. Die zugefügte Base bewirkt zuerst Aufspaltung des Sechsrings (2), worauf eine *cis-trans*-Isomerisierung entweder an einer (3) oder an den beiden exozyklischen Doppelbindungen (4) stattfindet. Im Falle des 8-Nitrotetrazolo(1,5-b)-



pyridins erfolgt die Isomerisierung an beiden Doppelbindungen nach erfolgter Aufspaltung schon bei Raumtemperatur (5), während die 6-Nitro-Isomere unter diesen Bedingungen nicht isomerisiert (6). Die 8-Cyano-Verbindung befindet sich nach Ringöffnung bei Raumtemperatur in der *cis-trans*-Form (7), unter dem Einfluß der Wärme (60°) bei der Isolierung des Natriumsalzes findet aber teilweise Isomerisierung zu (8) statt, so daß die isolierte Verbindung ein Gemisch von *trans-trans*(8)- und *cis-trans*(7)-Isomeren (4 : 1) darstellt. Bei weiterem Erhitzen auf 80° wird vollständig zur *trans-trans*-Verbindung isomerisiert. Die Zuordnung

Tabelle 1

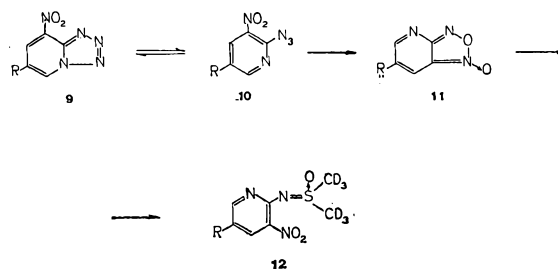
| Verbindung | Chemische Verschiebung ( $\tau$ ) |           |          | Kopplungskonstanten |          |
|------------|-----------------------------------|-----------|----------|---------------------|----------|
|            | $H_A$                             | $H_B$     | $H_C$    | $J_{AB}$            | $J_{BC}$ |
| 5          | 0,15 (d)                          | 4,35 (dd) | 1,77 (d) | 8,5                 | 15       |
| 6          | 3,30 (d)                          | 3,62 (dd) | 0,25 (d) | 10,5                | 0,6      |
| 7          | 1,66 (d)                          | 3,55 (dd) | 2,65 (d) | 9,7                 | 13       |
| 8          | 1,60 (d)                          | 4,30 (dd) | 2,10 (d) | 10                  | 13       |

d = Dublett; dd = Dublett des Dubletts.

der Struktur zu den Verbindungen 5 bis 8 erfolgt aus den chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten (Tabelle 1).

Die untersuchten Tetrazolo(1,5-b)pyridine sind potentiell tautomere Verbindungen, wenn man eine Tetrazolo-Azid-Valenzisomerisierung (9–10) in Betracht zieht. Wir konnten jedoch feststellen, daß sich alle untersuchten Verbindungen in einer Dimethylsulfoxid- $d_6$ -Lösung bei Raumtemperatur sowie auch im festen Zustand (Abwesenheit des für Azide charakteristischen Bandes im IR-Spektrum) ausschließlich in der Tetrazol-Form befinden. Ähnliche Beobachtungen wurden neulich für einfache Verbindungen dieser Reihe mitgeteilt<sup>4</sup>.

Beim Erhitzen einer NMR-Probe von 8-Nitro- und 6,8-Dinitrotetrazolo(1,5-b)pyridin konnten wir die zwei nachfolgenden chemischen Umwandlungen beobachten. Als erste Reaktion erfolgt die Bildung des entsprechenden Pyrido(2,3-c)furoxans (11, R = H, bei 130° in 40 Minuten quantitativ; 11, R = NO<sub>2</sub>, bei 90° in ungefähr 10 Minuten), welches in einem parallelen Versuch auch isoliert und charakterisiert werden konnte. Die Bildung solcher Verbindungen ist bekannt, jedoch wurde 11 (R = H) durch Pyrolyse gewonnen<sup>5</sup>. Neben der erwähnten Reaktion in Dimethylsulfoxid konnten wir 11 (R = H) auch durch Erhitzen von 9 (R = H) in Schwefelsäure bei 100° in 11 Stunden quantitativ erhalten. Bei noch höherer Temperatur werden die Pyrido-



(2,3-c)furoxane zersetzt unter Bildung von entsprechenden Sulfoximinen (12). Offensichtlich kommt es dabei zur Bildung von Nitrenen, die sich bekanntlich an Sulfoxide addieren<sup>6</sup>. Die Struktur dieser Verbindungen wurde durch analytische und spektroskopische Daten gesichert.

Über Ringöffnungsreaktionen von Tetrazolo(1,5-b)pyridazinen wird an einer anderen Stelle berichtet.

B. STANOVNIK und M. TIŠLER

Institut für organische Chemie der Universität Ljubljana, 6 Murnikova, 61000 Ljubljana (Jugoslawien)

<sup>4</sup> C. WENTRUP, *Tetrahedron* 26 (1970) 4969.

<sup>5</sup> J. H. BOYER, D. I. McCANE, W. J. McCARVILLE und A. T. TWEDIE, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 5298.

<sup>6</sup> W. Lwowski, *Nitrenes*, Interscience, New York 1970.



### 5. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie

13. bis 18. September 1971

in den Hallen der Schweizer Mustermesse Basel

Es ist das erste und ernsthafteste Ziel einer Fachmesse von der Art der ILMAC, ihren Besuchern methodische und apparative Neuheiten zu demonstrieren. Damit setzen sich diese, unterstützt zudem durch das Fachgespräch am Stand, auf einfachste Weise über die Möglichkeiten des rationellen Ausbaus der täglichen Arbeitsstätte ins Bild. Gerade das engere Fachgebiet der ILMAC hat seit der vierten Veranstaltung im Jahre 1968 ganz bedeutende Fortschritte gemacht. Nicht zuletzt dank des Einsatzes der Elektronik und der automatischen Datenverarbeitung gelangen heute viele theoretisch bekannte Erkenntnisse zu hilfreicher praktischer und rationalisierender Auswertung in der Forschung, im Betrieb und in der Applikation. Instrumentalanalytik und in weitestem Sinne der Einsatz von zumeist automatischen Instrumenten in der Verfahrenstechnik und überhaupt auf jedem Gebiet chemischer und physikalischer Betätigung sind heute unumgänglich. Eine Großzahl dieser Instrumente und Geräte wird der Interessent an der 5. ILMAC finden. Die ILMAC 71 übertrifft ihre Vorgängerinnen in bezug auf Ausdehnung und Angebot. Die Nettostandfläche übersteigt 11500 m<sup>2</sup> (1968: 9658 m<sup>2</sup>), die Zahl der Aussteller beträgt 355 (354) und die Zahl der vertretenen Lieferwerke erreicht 600 (545). Mitte August erscheint der ILMAC-Katalog. Er kann beim Sekretariat ILMAC, Postfach, 4000 Basel 21, angefordert werden.

### 3. Schweizerisches Treffen für Chemie

Die Entwicklungen auf dem Gebiete der analytischen Chemie im weitesten Sinne, insbesondere im Bereich der analytischen Instrumentierung, sind derart stürmisch, daß dieser Zweig der Wissenschaften in den letzten etwa zehn Jahren die noch kurz vorher übliche stiefmütterliche Behandlung voll verloren und zentrale Bedeutung erlangt hat. Ursachen dazu sind einerseits gesamthaft gesteigerte Anforderungen an die Analytik und andererseits die Ausarbeitung grundsätzlich neuer Untersuchungsmethoden. Die Fortschritte seit dem letzten Treffen für Chemie im Jahre 1968 sind so groß, daß sich eine erneute Behandlung dieses Gebietes aufdrängt, um so mehr, als die gleichzeitig erfolgte Breitenentwicklung auch bei Spezialisten ein Bedürfnis nach einer übersichtlichen Darlegung des heutigen Standes der Technik hervorgerufen hat. In diesem Sinne konnten weltweit anerkannte Experten als Referenten für das Treffen für Chemie gewonnen werden.

#### Programm der Vorträge

Montag, den 13. September 1971  
10.30 Begrüßung und Eröffnung

#### Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie

11.00 Dr. W. G. STOLL, Leiter der Zentralen Funktion Forschung und Mitglied des Leitenden Ausschusses der CIBA-GEIGY AG, Basel:  
Instrumentierung in der Erfassung von Umweltproblemen

Montag nachmittag

#### Schweizerische Vereinigung für Klinische Chemie mit Schweizerischer Gesellschaft für Automatik

#### Organisation und Automation des klinischen Laboratoriums

Vorsitz: PD Dr. M. KELLER, Basel

14.30 Dr. H. BARTELS, Basel:  
Probleme der Automation des klinisch-chemischen Laboratoriums

14.50 Dr. J. BIERENS DE HAAN, Genève:  
Un ordinateur intégré au laboratoire de chimie clinique: un an d'expérience avec le système GELAB

15.20 Dr. H. W. HOLY, Genève:  
Automatic Analyzer for the Clinical Laboratory with Computer Equipment

15.45 A. KLEIN, Saint-Cloud (France):  
Utilisation d'un système informatique temps réel au laboratoire d'analyse

Dienstag, den 14. September 1971

#### Schweizerische Galvanotechnische Gesellschaft mit Schweizerischer Vereinigung für Atomenergie

#### Qualitätsprüfmethoden für elektrolytische Niederschläge

Vorsitz: Dr. P. TEMPUS

9.00 Dr. E. KOWALSKI, Zug:  
Regelung und Steuerung kontinuierlicher Verzinkungsanlagen

9.45 Prof. Dr. W. HÄRDI, Lausanne:  
L'utilisation des radiotraceurs en vue de l'analyse de traces d'éléments dans les dépôts galvaniques. Etude du dosage des traces de cobalt ou de nickel dans les dépôts d'or

Vorsitz: Dr. A. L. SABOZ

10.45 Dr. W. A. SCHULTZE, Delft:  
Einfluß der Orientierung von Kupfer-Einkristallflächen auf die Wachstumsgeschwindigkeit und die Wachstumsformen von elektrolytisch abgeschiedenem Kupfer

11.45 Prof. Dr. S. STEINEMANN, Lausanne:  
Methoden der Strukturaufklärung elektrolytisch abgeschiedener Metalle

Mittwoch, den 15. September 1971

**Schweizerischer Chemiker-Verband***Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der analytischen Instrumentierung*

Vorsitz: Prof. Dr. W. SIMON, Zürich

- 9.15 Prof. Dr. I. HALÁSZ, Saarbrücken:  
Probleme in der Anwendung der schnellen Flüssigkeitschromatographie
- 10.30 Prof. Dr. G. A. RECHNITZ, Buffalo (USA):  
New Directions for Ion-Selective Membrane Electrodes
- 11.30 Prof. Dr. T. S. WEST, London:  
Atomic Fluorescence Spectroscopy in Trace- and Ultra-microtrace-Analysis
- Vorsitz: PD Dr. B. BÖHLEN, Zürich
- 14.30 Prof. Dr. W. W. WENDLANDT, Houston (USA):  
The Automation of Thermal Analysis Techniques: Differential Thermal Analysis and Thermogravimetry
- 15.30 Prof. Dr. R. ERNST, Zürich:  
Die Anwendung von Digitalrechnern zur Steuerung und Datenverarbeitung im spektroskopischen Labor
- 16.30 Dr. M. POCHON, Visp:  
Beispiele der Anwendung von «on-stream»-Analysenverfahren

Donnerstag, den 16. September 1971

**Schweizerische Gesellschaft für Automatik***Automatisierung in der Laboratoriumstechnik*

Vorsitz: Dipl.-Ing. W. ROTH, Basel

- 9.15 V. GUNDELACH, Frankfurt am Main:  
Umfang und Grad der Automatisierung im analytischen Laboratorium

10.30 Dr. W. R. ARNDT, Greifensee:

Modulare Laborautomation

11.15 Ing. HTL H. REMUND, Zürich:

Einsatz von Kleincomputern aus der Sicht des Herstellers

Vorsitz: Dipl.-Ing. B. JUNKER, Basel

- 14.30 HJ. KELLER, Herisau:  
Automatisches Titrieren in der Laboratoriumspraxis
- 15.05 B. HOFSTETTER, Niederteufen:  
Automatisierung röntgen-spektrometrischer Messungen
- 15.50 W. HROSCH, München:  
Computergesteuertes Gaschromatograph-Massenspektrometer-System

Freitag, den 17. September 1971

**Vereinigung diplomierter Chemiker HTL***Prozeßgaschromatographie*

Vorsitz: Prof. Dr. T. GÄUMANN, Lausanne

- 9.35 M. ORÉANS, Karlsruhe:  
Auswertung und Steuerung von Prozeßgaschromatographen mittels Kleinrechnern
- 10.30 C. L. GUILLEMIN, Pechiney, St-Gobain:  
Le chromatographe automatique industriel dans une boucle de régulation
- 14.00 D. FRAADE, Basel:  
Vollständige Prozeßkontrolle durch computerisierte Gaschromatographie
- 15.00 Dr. R. KAISER, Ludwigshafen:  
Kritisch kontrollierte Probenentnahme und Probenaufbereitung für Prozeßgaschromatographen
- 16.02 Diskussion  
Leitung: Prof. Dr. T. GÄUMANN, Lausanne

Verbandsmitglieder erhalten Programm und Anmeldeformulare zugeschickt. Weitere Interessenten können alle Druckschriften über die ILMAC 71 und das 3. Schweizerische Treffen für Chemie sowie Unterlagen für die Anmeldung beim Sekretariat ILMAC, Postfach, 4000 Basel 21, Tel. 061 32 38 50, Telex 62 685 fairs ch, beziehen.

## Versammlungsberichte

**Basler Chemische Gesellschaft**

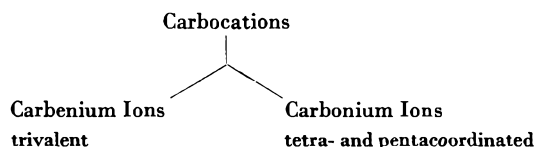
29. April 1971

G. A. OLAH (Case Western Reserve University Cleveland, Ohio, USA), *The General Concept and Structure of Carbocations. The Role of Carbocations in Electrophilic Reactions*

Professor OLAH has assembled evidence showing the general reactivity of covalent C-H and C-C single bonds of alkanes (cycloalkanes) in electrophilic reactions. This reactivity is due to what he considers is the  $\sigma$ -donor ability ( $\sigma$ -basicity) of shared electron pairs (single bonds) via two-electron three-center bond formation. This reactivity of  $\sigma$ -donor single bonds can be compared with those of  $\pi$ -donors (olefins, acetylenes, aromatics) and  $n$ -donors (non-bonded, unshared electron pair donors). Some of his evidence is set forth in recent publications with YUVAL HALPERN, JACOB SHEN, Y. K. MO, Mrs. J. A. OLAH, and HENRY LIN<sup>1</sup>, and was presented in his lecture at Basel.

Acid-catalyzed transformation reactions of saturated hydrocarbons (alkylation, isomerization, fragmentation) are generally considered to be carbocation reactions, involving trivalent carbenium ions.

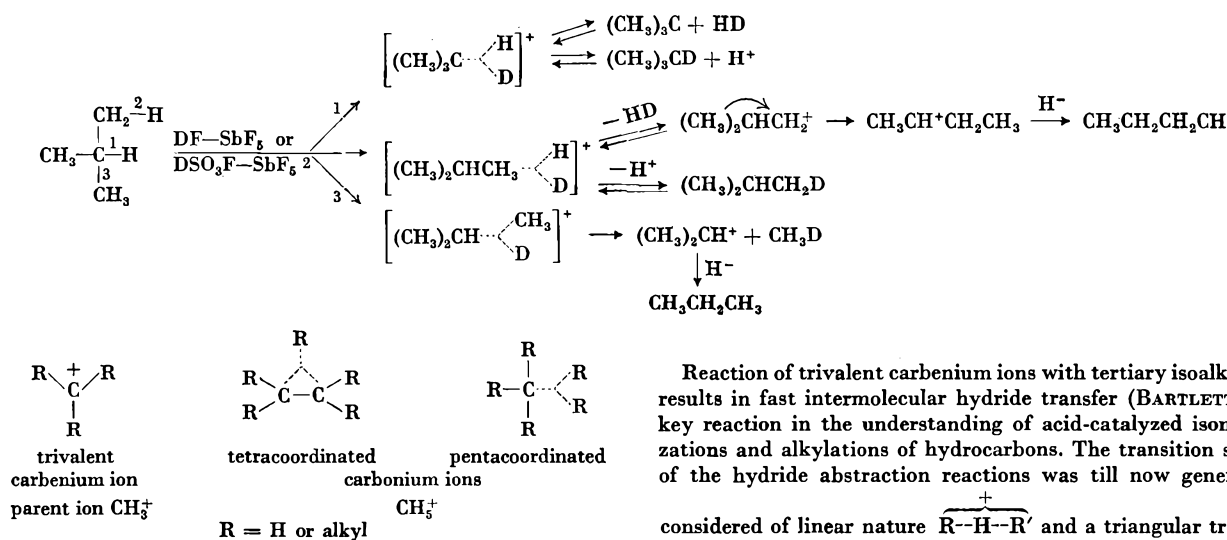
Professor OLAH suggests to name all cations of carbon compounds as *carbocations*, similarly as the anions are called *carbanions* and to differentiate trivalent carbenium ions as distinct from *penta- or tetracoordinated carbonium ions*.



His extensive work on stable carbocations under long-lived conditions provided experimental evidence for such differentiation. Infrared, Raman and NMR spectroscopic studies proved that *trivalent carbenium ions* contain a planar or close to planar  $sp^2$  type electron deficient carbocation center, which according to Carbon-13 NMR (CMR) studies is highly electron deficient, displaying strongly deshielded carbon shifts ( $\delta^{13}C$  -125 to -140 [from  $^{13}CS_2$  as reference]) in alkyl cations like isopropyl, tert. butyl, or *t*-amyl cations). X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA) further substantiates the structure of the ions by providing 1s core electron spectra and thus the carbon binding energies, showing about 3-4 eV difference between charged carbenium carbon and attached carbon ligands.

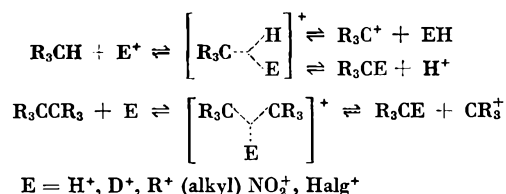
<sup>1</sup> J. Amer. Chem. Soc. 93 (1971) 1251, 1256, 1259.

Carbonium ions on the other hand are penta- or tetracoordinated carbocations containing a carbocation carbon atom bound by three covalent bonds and a two-electron three-center bond. The carbocation carbon is consequently considerably less electron deficient and displays, for example, carbon NMR shifts which are 250 to 300 ppm more shielded than carbenium centers. The 1s electron spectra also show only 1 eV or less difference between carbonium carbons and neighboring carbons.



The long controversial «nonclassical» ions, like the norbornyl cation, Professor OLAH says, are carbonium ions with the bridging carbon atom involved in the two-electron, three-center bond. They thus represent the same type of bonding concept, as that necessary for all electrophilic reactions at single bonds. At the same time he emphasizes, that the defined two limiting classes of carbocations (carbenium vs. carbonium) do not exclude varying degrees of delocalization, but in fact imply a whole spectrum of carbocation structures.

The key, according to Professor OLAH, to electrophilic reactions of alkanes is the realization, based on products obtained and theoretical calculations (including those of Professor JOHN POPL, of Carnegie-Mellon University) that the electrophile attacks on the C-H or C-C bonds where the major part of the electron density in covalent single bonds resides and not on the hydrogen or carbon atoms themselves. The transition states of the reactions consequently are of triangular three-center bound pentacoordinated carbonium ion nature. Subsequent cleavage of the three center bond

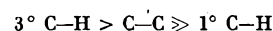


results in formation of trivalent carbenium ions (giving the well investigated products characteristic of these ions) and substitution products.

Professor OLAH carried out successfully such varied electrophilic reactions on alkanes (cycloalkanes) as hydrogen-deuterium exchange and protolysis, alkylation, nitration, halogenation etc.

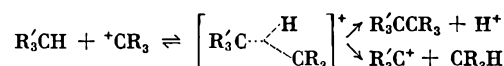
Protolysis and hydrogen-deuterium exchange of alkanes is demonstrated in the reaction of isobutane with deuterated superacids like  $\text{DSO}_3\text{F-SbF}_5$  or  $\text{DF-SbF}_5$  (also studied inde-

pendently by H. HOGVEEN of Shell Laboratories, Amsterdam). The tert. butyl cation (and HD) is formed under these conditions as the major product, with no isobutylene formation. Recovered isobutane shows substantial exchange of the methine hydrogen, but negligible exchange of the methyl hydrogens. There is also isomeric *n*-butane observed as well as cleavage of methane. All these reactions can be explained by the  $\sigma$ -reactivity of all three kinds of bonds present, in the order of reactivity:



Reaction of trivalent carbenium ions with tertiary isoalkanes results in fast intermolecular hydride transfer (BARTLETT), a key reaction in the understanding of acid-catalyzed isomerizations and alkylations of hydrocarbons. The transition state of the hydride abstraction reactions was till now generally

considered of linear nature  $\text{R}^+-\text{H}-\text{R}'$  and a triangular transition state was considered improbable because of steric reasons. Alkylation in Professor OLAH's work was carried out with alkyl-carbenium fluoroantimonate salts in the absence of any olefins and showed that hydride transfer always is accompanied by direct alkylation of the alkane by the carbenium ion. Consequently in the transition state it must be assumed that the carbenium ion is delocalizing a C-H (or C-C) bond via triangular, two-electron three-center bond formation.



The triangular transition state for steric reasons can be highly distorted as, for example, in the case of the reaction of isobutane with *t*-butyl cation giving a 1 to 2% yield (of the  $\text{C}_8$  fraction) of 2,2,3,3-tetramethylbutane. The same reaction with the less space demanding isopropyl cation give 5 to 12% yield of triptane (2,2,3-trimethylbutane) depending on reaction conditions. As alkylcarbenium ions are formed from alkanes, when treated with superacids, polycondensation (self-alkylation) of excess of simple alkanes (including methane, ethane, propane, etc.) was also observed with  $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$  («magic acid») to highly branched polyalkanes of low molecular weight.

Nitration of alkanes and cycloalkanes was studied with nitronium salts, like  $\text{NO}_2^+\text{PF}_6^-$ , in methylene-chloride-tetra-methylene sulfone, fluorosulfuric acid or hydrogen fluoride as solvent, generally at 25°, to avoid the possibility of any radical type reactions. Nitration of isobutane, for example, gives 2-nitro-2-methylpropane and nitromethane in 75:25% ratio. Adamantane yields (in 10-25% overall yield) 95% 1-nitroadamantane and 5% 2-nitroadamantane. Similar halogenation reactions were also carried out.

Synthetic possibilities abound in Professor OLAH's work, as electrophilic reactions (alkylation, nitration, halogenation, etc.) which till now could be carried out in aliphatic chemistry only with olefins and acetylenes, now were demonstrated to take place on paraffins, including methane (which cannot anymore be considered as «unreactive» hydrocarbons, and better should be referred to only as alkanes). Furthermore, his work

is opening up the possibility to use natural gas and the light alkanes as starting materials in varied chemical synthesis and condensations. The curtain is barely drawn on exploration of a new exciting field of chemistry. As Professor OLAH concluded in his lecture, the realization of the electron donor ability of shared (bonding) electron pairs, i.e., single bonds, could rank equal in importance with that of unshared (non-bonding) electron pairs recognized by G.N. LEWIS. Not only can now the reactivity of saturated hydrocarbons in electrophilic reactions be explained in a new light based on the general concept of carbocations, differentiating trivalent carbenium ions from tetra- and pentacoordinated carbonium ions, but many new possibilities of electrophilic reactions at single bonds can be explored.

## Photographisches Kolloquium der ETH Zürich

13. Mai 1971

GERHARD WINZER (Forschungslaboratorien der Siemens AG, München), *Kohärent-optische Zeichenerkennung als Modell des visuellen Systems*

Beim Lesen eines mit verschiedenen Schrifttypen gesetzten Textes fällt es uns nicht schwer, mit Hilfe des schnellen und flexiblen Datenverarbeitungssystems Auge-Gehirn, spontan die Bedeutung eines Wortes zu erfassen, aber es fehlt uns «bisher noch jede funktionelle Einsicht in die Mechanismen der visuellen Formunterscheidung» (B. HASSENSTEIN). Das in Ansätzen beginnende Verständnis des Funktionsmechanismus visueller Systeme wird auch für den Entwurf künstlicher Zeichenerkennungssysteme nützlich sein, die mit fortschreitender Automatisierung notwendige periphere Elemente von Datenverarbeitungsanlagen werden. Nach unseren heutigen Kenntnissen von der ersten Stufe des visuellen Datenverarbeitungssystems ist das Auge nicht nur ein abbildendes System wie eine Kamera, weil die Retina mehr als ein lichtempfindlicher Film oder eine photoelektrische Detektorschicht ist. Abb. 1 zeigt einen Schnitt durch die Retina von Primaten mit einem dichten Netz verschiedenartiger Zellen. Aus dem Aufbau der Retina ist zu schließen, daß die durch Abbildung mit der Augenlinse in den Rezeptoren erzeugten Lichtreize bereits teilweise im Auge selbst verarbeitet werden. Hierfür spricht die Neuronenvernetzung, die sich in jeder Schichtebene über Bereiche bis zu 1 mm erstreckt. Die Ganglienzellen leiten also über ihre Nervenfasern bereits verarbeitete integrale Information in den rezeptiven Feldes dem Sehzentrum zu. Wollen wir aus dem biologischen Vorbild einen technischen Nutzen ziehen, so wird er sich aus der Ermittlung allgemeiner Erkennungsprinzipien herleiten lassen, beispielsweise aus den funktionellen Eigenschaften des Rezeptorfeldes einer spezifischen Art von Ganglienzellen. Wir wissen, daß eines der Rezeptorfelder im Froschauge die funktionelle Eigenschaft hat, auf bewegte konvexe Kanten unabhängig von deren absoluter Lage und Orientierung zu reagieren. Die Unabhängigkeit einer Größe von einer anderen wird als Invarianz bezeichnet. Der Kantendetektor besitzt also die allgemeinen funktionellen Eigenschaften der Translationsinvarianz, der Rotationsinvarianz und, da die Reaktion auch bei verschieden stark gekrümmten konvexen Kanten eintritt, zusätzlich eine gewisse Invarianz gegenüber Maßstabsveränderungen.

In der Regel werden die genannten Invarianzeigenschaften von maschinellen automatischen Zeichenerkennungsanlagen

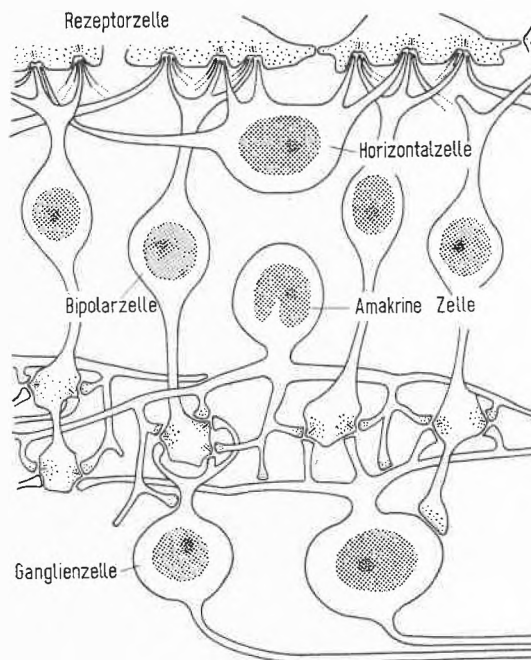


Abb. 1. Schematische Darstellung eines Schnitts durch die Retina von Primaten, nach C. R. MICHAEL

gefordert, weil in den meisten Anwendungsfällen nur die Frage zu beantworten ist, ob ein bestimmtes Zeichen in einem vorgegebenen Gesichtsfeld überhaupt vorhanden ist, d.h. die absolute Lage, Orientierung und Größe des Zeichens im Gesichtsfeld sind von keinem oder nur untergeordnetem Interesse. Die Invarianzeigenschaften der automatischen Zeichenerkennungsanlage bringen den Vorteil der wesentlich gesteigerten Erkennungsgeschwindigkeit.

Das zu betrachtende künstliche Zeichenerkennungssystem ist ein kohärent-optischer Korrelator. In einem Korrelator wird die wechselseitige Beziehung zwischen zwei Größen festgestellt. In unserem Fall ist es die Beziehung zwischen einem zu erkennenden Zeichen und einem diesem Zeichen angepaßten Filter, d.h. wir wollen die Ähnlichkeit oder Übereinstimmung von Zeichen und Filter feststellen. Bei dem kohärent-optischen Korrelator handelt es sich um ein System, das in einem Datenverarbeitungskanal mit zweidimensionalem Querschnitt und hoher räumlicher Auflösung, also vielen «Fasern» in diesem Kanal, mit Hilfe von Laserlicht sehr viele gleichartige Rechenoperationen parallel durchführen kann. Die einzelnen «Fasern» des Datenverarbeitungskanals sind Lichtstrahlen. Das System ist in seiner Wirkung dem Gedankenmodell der Parallelschaltung einer sehr großen Zahl analog arbeitender einfacher Rechenmaschinen ähnlich. Jede dieser «Rechenmaschinen» kann komplexe Zahlen addieren und multiplizieren. Bei Verschiebung eines Diapositivs mit dem Buchstaben K im Strahlengang eines kohärent-optischen Korrelators (vgl. Abb. 2) ändert sich die Intensitätsverteilung in der hinteren Linsenbrennebene, im sogenannten Raumfrequenzspektrum, nicht. In der hinteren Linsenbrennebene ist also die zur Zeichenerkennung notwendige Translationsinvarianz gegeben. Deshalb ist diese einfache Anordnung der Hauptbestandteil eines kohärent-optischen Analogrechners. Das Raumfrequenzspektrum wird mit Hilfe des besonderen photographischen Verfahrens der Holographie aufgezeichnet. Nach seinem Erfinder heißt dieses Hologramm ein Vander-Lugt-Filter. Beleuchten wir das Vander-Lugt-Filter mit der Lichterregung des in die Brennebene transformierten Zeichens, dann entsteht durch Rekonstruktion (Beugung) am Hologramm hinter dem Filter eine Lichterregung, die eine quantitative Aussage zur Übereinstimmung von Zeichen

\* Dieses Autoreferat ist Bestandteil der im Druck befindlichen Veröffentlichung desselben Autors mit dem Titel: Kohärent-optischer Versuch zur Simulation der Zeichenerkennung des visuellen Systems, Verlag Umschau, Sammelband *Bionik* (1971). Die diesem Bericht zugrunde liegenden Arbeiten wurden mit Mitteln des Bundesministers für Bildung und Wissenschaft im Rahmen des Technologieprogramms gefördert.

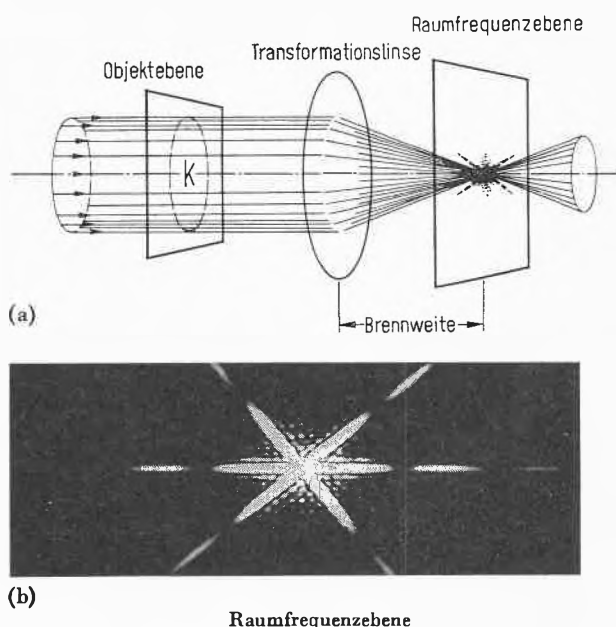


Abb. 2. Kohärent-optischer Raumfrequenzanalysator (a); Intensitätsverteilung im Raumfrequenzspektrum des Buchstaben K (b)

und «Maske» zuläßt. Je ähnlicher beide sind, um so besser läßt sich die hinter dem Filter austretende Lichterregung durch eine weitere Linse auf einen Photodetektor fokussieren. Das Detektorsignal des kohärent-optischen Korrelators ist also ein Maß für die Ähnlichkeit der Transmissionsverteilung eines beliebigen Zeichens mit einer vorgegebenen Verteilung. In Abb. 3 wird der Filtervorgang an zwei komplizierteren Zeichen demonstriert; es handelt sich um zwei ähnliche Fingerabdrücke. Von dem mit A gekennzeichneten Fingerabdruck wurde ein Vander-Lugt-Filter hergestellt, das anschließend zur Filterung der Abdrücke A und B diente. Der falsche Fingerabdruck B liefert bei hinreichend hoher Detektorschwelle kein Signal mehr, während mit dem richtigen Abdruck A das intensive Autokorrelationssignal entsteht.

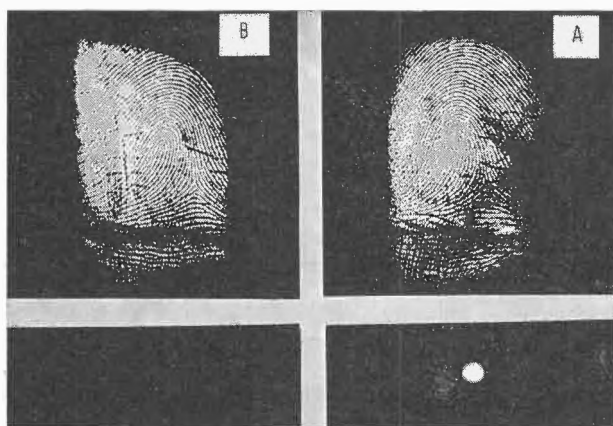


Abb. 3. Erkennung des Fingerabdruckes A durch holographische angepaßte Filterung mit einem Vander-Lugt-Filter

Mit dem bisher beschriebenen Korrelator können die Forderungen nach Rotationsinvarianz und Invarianz gegenüber Maßstabs- und Formveränderungen eines Zeichens nicht gelöst werden. Als Lösungsweg hierfür bietet sich der Ausbau des einfachen kohärent-optischen Korrelators zu einem Vielkanal-

korrelator an. Kommen in der Eingabeebene Orientierungsschwankungen des Zeichens in einem Winkelbereich von  $10^\circ$  vor, so können wir diesen Bereich in zehn Unterbereiche einteilen und für jeden Unterbereich ein eigenes Vander-Lugt-Filter anfertigen («Lernprozeß»). Alle diese Filter werden auf einer einzigen photographischen Platte unter Ausnutzung der hohen holographischen Speicherkapazität angeordnet. Beim Erkennungsprozeß findet die von einer Zeichenvariante ausgehende Lichterregung ein passendes Filter vor, mit dem sie die Bezugswelle rekonstruieren kann, aus der durch Fokussierung wieder das Autokorrelationssignal entsteht. Das Verfahren der Vielkanalkorrelation wird in \* ausführlich beschrieben.

Vom Prinzip her stimmen uns die Ergebnisse der holographischen Zeichenerkennung optimistisch, doch trotz mehrjähriger Tätigkeit auf diesem Gebiet an vielen Orten der Welt sind wesentliche Probleme bisher ungelöst – ein weites Feld für weitere Untersuchungen.

\* G. WINZER und N. DOUKLIAS, Holographic Pattern Recognition Using a Multichannel Correlator, AGARD Conference Proceedings, XXIst Technological Symposium on Artificial Intelligence, Rome, May 1971.

Autoreferat

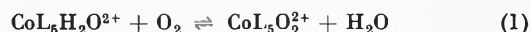
## Berner Chemische Gesellschaft

14. Mai 1971

A. G. SYKES (Department of Inorganic and Structural Chemistry, The University, Leeds LS2 9JT, England), Cobalt (II)-oxygen Carriers and Binuclear Cobalt (III) Complexes

Despite various corrections and elaborations the earlier preparative work by WERNER continues to dominate the background to this field<sup>1</sup>. Recent reviews<sup>2</sup> illustrate the increased interest in the subject during the 1960's, particularly in the structure and reactivities of such complexes.

Many binuclear cobalt (III) complexes are obtained as products (or from the products) of the reaction of oxygen with cobalt (II) complexes<sup>3</sup>. SIMPLICIO and WILKINS<sup>4</sup> have shown that reactions (1) and (2)



are applicable with  $\text{L} = \text{NH}_3$  and other amines, where the 1:1 complex  $\text{CoL}_5\text{O}_2$  is a transient. For  $\text{L} = \text{NH}_3$  optimum conditions are with  $[\text{NH}_3] \sim 7\text{M}$  ( $\text{pH} \sim 12$ ), when the labile cobalt (II) complex  $\text{Co}(\text{NH}_3)_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}^{2+}$  with  $x = 5$  is predominant. Although many cobalt (II) amines form binuclear complexes in this way, FALLAB<sup>6</sup> has observed that as a rule three nitrogen donor groups have to be coordinated to the cobalt (II) before (1) and (2) can occur. Thus a binuclear complex does not form with, for example, EDTA. Exceptions to this rule are with cyanide<sup>7</sup>, and with Schiff-base ligands when complexes such as  $\text{L}(\text{SaEn})\text{Co} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Co}(\text{SaEn})\text{L}$  ( $\text{SaEn} = \text{N}, \text{N}'\text{-ethylenebis(salicylideneimine)}$ ,  $\text{L} = \text{SCN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  or solvent e.g. dimethylformamide) are formed.

<sup>1</sup> See for example A. WERNER, *Annalen* 1910, 375, 1–144.

<sup>2</sup> (a) A. G. SYKES and J. A. WEIL, *Prog. in Inorganic Chemistry* 13, (1970) 1–106, and (b) R. G. WILKINS, *Advances Chemistry Series* 1970, 100, 111–34.

<sup>3</sup> Note also the preparation of hydroxo bridged cobalt (III) complexes e.g.  $(\text{NH}_3)_4\text{Co} \cdot \mu(\text{OH}, \text{OH}) \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4^{4+}$  and  $(\text{NH}_3)_3\text{Co} \cdot \mu(\text{OH}, \text{OH}, \text{OH}) \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_3^{3+}$ , from *cis*- $\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2^{3+}$  and *fac*- $\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$ , for details see ref. 2a.

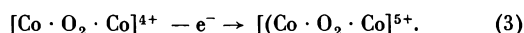
<sup>4</sup> J. SIMPLICIO and R. G. WILKINS, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 1325.

<sup>5</sup> See for example D. L. DUFFY, D. A. HOUSE and J. A. WEIL, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31 (1969) 2053.

<sup>6</sup> S. FALLAB, *Angew. Chem. (Int. Ed.)* 6 (1967) 496.

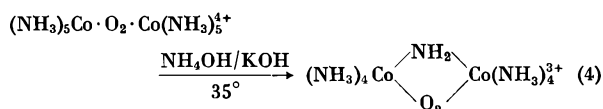
<sup>7</sup> A. HAIM and W. K. WILMARTH, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 509.

Reactions (1) and (2) are in many cases reversible by passing nitrogen through the solution (sometimes with the addition of acid) or by increasing the temperature, hence the name cobalt-(II)-oxygen carriers<sup>9</sup>. However structures of the binuclear amine complexes, for example  $(\text{NH}_3)_5\text{Co} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4^{4+}$ , indicate that the  $\text{O}_2$ -bridge ( $\text{O}-\text{O}$  distance 1.47 Å)<sup>10</sup> is similar to that in peroxides ( $\text{O}-\text{O}$  distance 1.49 Å), and that the cobalt atoms are (therefore) in oxidation state (III). The description cobalt-(II)-oxygen carriers is therefore more a comment on the property of the cobalt(II) reactant, while in many cases  $\mu$ -peroxo dicobalt (III) appears to be a more accurate description of the binuclear product. It is quite remarkable that many  $\mu$ -peroxo complexes can be further oxidized with strong oxidants such as  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  or  $\text{Ce}^{IV}$ , (3).

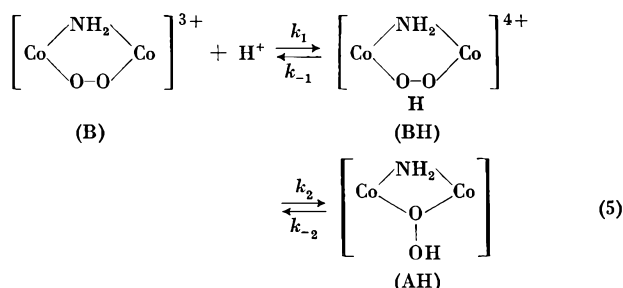


Structural properties of the products (which are stable in acid) are consistent with a  $\mu$ -superoxo dicobalt(III) terminology. Thus the complex  $(\text{NH}_3)_5\text{Co} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5^{5+}$  has an  $\text{O}-\text{O}$  distance of 1.32 Å<sup>11</sup> which is to be compared with the  $\text{O}-\text{O}$  distance in superoxides (1.29 Å). Other interesting aspects of this chemistry are the isolation of 1:1 cobalt to oxygen complexes with certain ligands i. e. reaction (1) occurs but not (2)<sup>12</sup> and the report that the  $\text{O}-\text{O}$  distance in  $(\text{DMF})(\text{SaEn}) \cdot \text{Co} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Co}(\text{SaEn})(\text{DMF})$  and a related complex is only 1.35 Å<sup>13</sup>. One wonders whether for every  $\mu$ -peroxo complex (including the latter) it will be possible to prepare a superoxo complex. Also of interest is the possibility that with some ligands steps (1) and/or (2) will activate oxygen sufficiently to provide a ready means of oxidizing organic molecules on a commercial scale. In this context the ligands which form 1:1 complexes probably show the greater promise.

It is possible to form a second bridge as in (4)



and subsequent replacement of  $\text{NH}_3$  by 1,10-phenanthroline 2,2'-bipyridyl, ethylenediamine and cyanide is possible<sup>14</sup>. All these forms can subsequently be oxidized to superoxo complexes. The peroxo but not the superoxo complexes are known to protonate, and MORI and WEIL have studied the equilibrations in (5) with ethylenediamine as the terminal ligand.



<sup>8</sup> C. FLORIANI and F. CALDERAZZO, *J. Chem. Soc. (A)* 1969, 946.

<sup>9</sup> The reactions are generally completely reversible over limited periods. Secondary reactions can result in the build-up of mononuclear cobalt(III) complexes.

<sup>10</sup> W. P. SCHAEFER, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 725.

<sup>11</sup> R. E. MARSH and W. P. SCHAEFER, *Acta Cryst. B* 24 (1968) 246.

<sup>12</sup> 1:1 complexes are formed with Schiff-Bases, phthalocyanines, porphyrins, corrin and bis dimethylglyoxime. See for example A. L. CRUMBLISS and F. BASOLO, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 55 and E. W. ABEL, J. M. PRATT and R. WHELAN, *Chem. Comm.* 1971, 449.

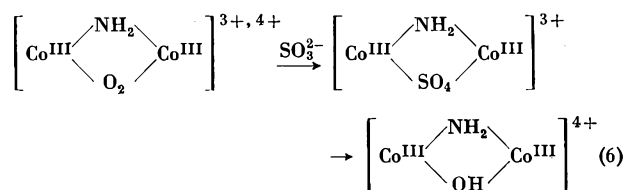
<sup>13</sup> M. CALLIGARIS, G. NARDIN and L. RANDACCIO, *Chem. Comm.* 1969, 763.

Steps  $k_2$  and  $k_{-2}$  ( $\sim 0.05 \text{ sec}^{-1}$  at  $25^\circ$ ) are slow compared to  $k_1$  and  $k_{-1}$ .

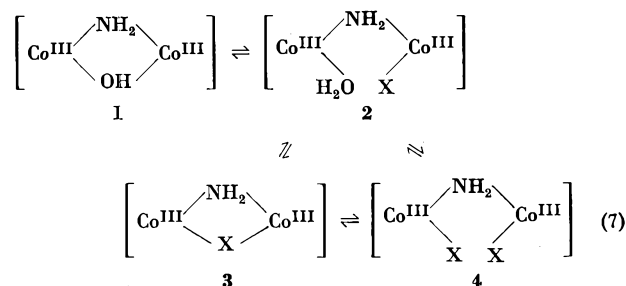
Some specific topics which have recently been studied in Leeds are now briefly discussed. In the context of (5) it should be noted that all three forms are present in significant amounts in, for example, 0.1 M  $\text{HClO}_4$ . With oxidants such as  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ , B but not AH has the correct ring size for one-electron oxidation<sup>16</sup>, and after the consumption of B and BH, the isomerization ( $k_{-2}$ ) is rate determining. With reductants such as  $\text{I}^-$  on the other hand, AH has the correct ring size for two-electron reduction to the  $\mu$ -amido- $\mu$ -hydroxo dicobalt(III) complex. Furthermore in the presence of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Br}^-$  as catalyst, AH will reduce B, i. e. there is disproportionation. This is believed to occur with intermediate formation of  $\text{HOCl}$  and  $\text{HOBr}$ .

Electron-transfer reactions between binuclear cobalt(III) complexes with  $\mu$ -peroxo and  $\mu$ -superoxo bridges respectively have been studied. There appears to be no involvement of the cobalt(III) metal ions and electron transfer is thought to occur directly from one bridge to the other. Thus in spite of the high overall positive charge on the complexes, anions have only a very mild catalytic effect, i. e. negative ions do not assist electron transfer between two negatively charged bridging ligands.

Dicobalt(III) complexes in which the  $\text{O}_2$ -bridge (peroxo or superoxo) has in effect been removed can be prepared by reaction with  $\text{SO}_3^{2-}$  and then aquating the sulphate group (6).



Cleavage of the hydroxo bridge by dilute  $\text{H}^+$  in the presence of a variety of anions,  $\text{X}^-$ , yields a vast range of complexes. Kinetic studies are at present in progress on this type of reaction. The bridge cleavage process and subsequent reactions are summarized by the reaction scheme (7).



With  $\text{X} = \text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  and  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , the sequence 1 2 3 predominates (where 2 is a transient). With  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  and  $\text{NCS}^-$ , on the other hand, 1 2 4 is observed (2 is the dominant product with  $[\text{Cl}^-]$  and  $[\text{Br}^-] < 2.0 \text{ M}$ ), but some 3 is also involved.

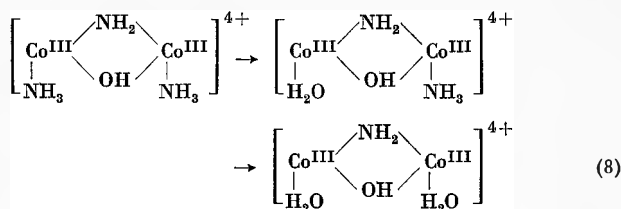
The hydroxo bridge of the  $\mu$ -amido- $\mu$ -hydroxo (amine) complex has been found to activate adjacent ammonia ligands and replacement of ammonias (8)

<sup>14</sup> See for example Y. SASAKI and J. FUJITA, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 42, (1969) 2089.

<sup>15</sup> M. MORI and J. A. WEIL, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 3732.

<sup>16</sup> Whereas the structure of B and AH have been confirmed by crystallographic studies (see ref.<sup>2</sup>), that of BH is at present uncertain. Although it is generally assumed that the structure of BH is similar to that of B, the BH form does not appear to be oxidized by  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ .





is at least  $10^5$  times faster than with  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ . With the  $\text{H}_2\text{O}$ 's in (8) in adjacent positions it is possible to prepare the triply-bridged  $\mu(\text{NH}_2, \text{OH}, \text{OH})$  complex.

Redox reactions with  $\text{Cr}^{2+}$  provide many interesting facets. For example with the  $\mu(\text{NH}_2, \text{SO}_4)$  complex  $(\text{NH}_3)_4\text{Co} \cdot \mu(\text{NH}_2, \text{SO}_4) \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_4^{3+}$  reduction occurs in two stages which differ sufficiently in rates for the mixed cobalt(III)-chromium(III)-complex to be identified spectrophotometrically



The  $\text{Cr}^{2+}$  makes use of the  $\text{SO}_4^{2-}$  as a bridging ligand for electron transfer by an inner-sphere mechanism, and the final dichromium(III) product contains the sulphate initially present in the dicobalt(III) reactant.

It is hoped that this brief survey will illustrate the potentialities of research into the chemistry of binuclear cobalt(III) complexes (including cobalt(II)-oxygen carriers). The field as a whole certainly promises to attract as much, if not more, attention as that of monocuclear cobalt(III) complexes.

Drs. K. M. DAVIES and D. P. KEETON, Miss S. W. FOONG and Messrs. R. DAVIES, M. GREEN, K. L. SCOTT, M. B. STEVENSON and R. S. TAYLOR were responsible for studies carried out at the University of Leeds. *Summarized by the authors*

18. Juni 1971

P. ZÄHLER (Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern), *Protein-Lipoid-Wechselwirkungen in Zellmembranen*

Wie man heute weiß, spielen die Biomembranen im zellulären Geschehen eine fundamentale Rolle, indem sich ein Großteil der Stoffumsetzungen innerhalb der Zelle als topochemische Reaktionen an der hochdifferenzierten «Membran-Cytosol-Grenzfläche» abwickelt. Ihre weite Verbreitung in allen Zellarten unterstreicht die biologische Bedeutung als wichtiges Struktur- und Funktionselement der Zelle.

Die Ermittlung der Membranstruktur als Grundlage zur Abklärung der molekularen Mechanismen bei den vielfältigen Membranfunktionen ist gegenwärtig als eines der erstrangigen Probleme der Biochemie zu bezeichnen.

Biologische Membranen sind im wesentlichen als Protein-Lipoid-Komplexe zu verstehen, wobei die verschiedenen Membrantypen ihre eigene charakteristische Zusammensetzung aufweisen. Je nach ihrer Funktion enthalten sie verschiedenartige Membranproteine und zudem ein äußerst komplexes Gemisch von Lipoiden. Die Frage nach der strukturellen Anordnung der Lipide und Proteine in einer Membran ist noch weitgehend ungelöst. Zu ihrer Abklärung bildet die Ermittlung der Protein-Lipoid-Wechselwirkungen eine ganz wesentliche Voraussetzung, um so mehr, als diese Frage noch sehr wenig bearbeitet ist.

An isolierten Erythrozytenmembranproteinen konnten wir zeigen, daß die  $\alpha$ -helikalen Anteile der Polypeptidketten für die Lipoidbindung eine maßgebende Rolle spielen. Gleichzeitig ergaben Membranrekonstitutionsversuche mittels Rekombination der beiden Komponenten, daß die Lipide einen strukturellen Co-Faktor für die Proteine darstellen, indem die  $\alpha$ -Helix-Partien durch die Lipide vor dem Einfluß von  $\text{H}_2\text{O}$  geschützt werden und damit eine Helix-Coil-Transformation verhindert

wird. Die Sekundärstruktur der Membranproteine scheint demnach für die Lipoidbindung und für die zweidimensionale Assoziation der Lipoproteine zu einer Membran verantwortlich zu sein. *Autoreferat*

## Universität Lausanne Colloque en Chimie-physique

17. Mai 1971

A. HENGLEIN (Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, Sektor Strahlenchemie, 1 Berlin 39), *Aufklärung komplexer Reaktionsmechanismen durch Pulsradiolyse*

Die Pulsradiolyse, eine Weiterentwicklung der Blitzphotolyse nach NORRISH und PORTER, ist in den letzten Jahren mehrfach benutzt worden, um den Mechanismus komplizierter Reaktionen in der anorganischen, organischen und makromolekularen Chemie aufzuklären und um Absorptionsspektren, polarographische Kurven, molare Leitfähigkeiten und absolute Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von kurzlebigen freien Radikalen zu bestimmen. Die Methode beruht darauf, daß die zu untersuchende Substanz in sehr verdünnter wäßriger Lösung ( $10^{-5}$ – $10^{-3}$  Mol/Liter) während etwa 1 Mikrosekunde mit energiereichen Elektronen, die in einem Beschleuniger erzeugt werden (einige MeV), bestrahlt wird. Die Elektronen werden in dem wäßrigen Lösungsmittel abgestoppt; jedes von ihnen ionisiert und dissoziiert einige zehntausend Molekeln des Wassers. Dabei entstehen hydratisierte Elektronen  $e_{\text{aq}}^-$ , freie Hydroxylradikale OH und in geringer Menge freie Wasserstoffatome H, die anschließend auf die gelöste Substanz einwirken. Da die strahlenchemischen Ausbeuten dieser Teilchen auf wenige Prozent genau bekannt sind und sich die in der Lösung absorbierte Dosis durch den Elektronenpuls messen läßt, können die physikalischen Eigenschaften und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten dieser Radikale mit großer Genauigkeit gemessen werden. Insofern ist die Pulsradiolyse anderen Methoden zur Untersuchung von Radikalen und Elektronen überlegen.

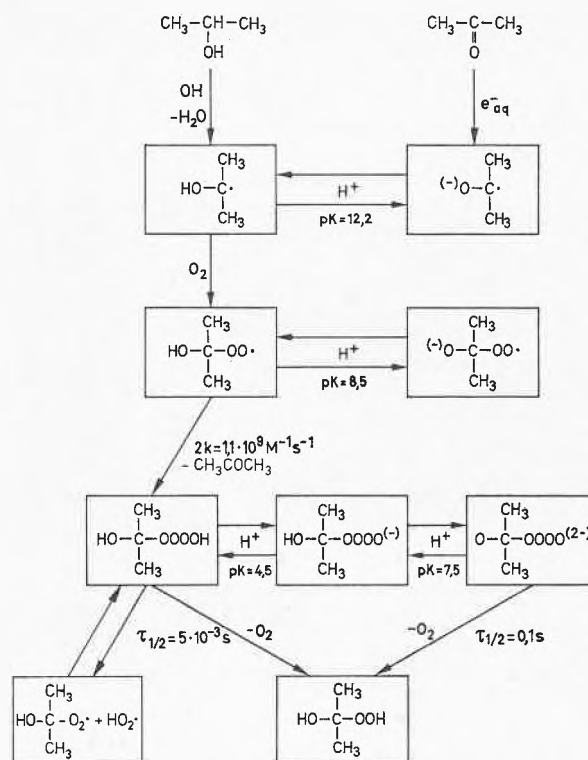


Abb. 1. Oxydation des i-Propanols in Gegenwart von  $\text{O}_2$

Um die Absorptionsspektren der Radikale aus der Wasserradiolyse oder der Produkte aus ihren Reaktionen mit gelösten Substanzen aufzunehmen, wird durch die Lösung das Licht einer starken Xenonlampe geleitet und anschließend in einem Monochromator zerlegt; die Lichtsignale werden durch einen Photomultiplier in elektrische Signale umgewandelt und schließlich auf einem Kathodenstrahloszillografen als Funktion der Zeit aufgenommen. Zur gleichen Zeit wird die Leitfähigkeit der Lösung als Funktion der Zeit registriert<sup>1</sup>.

In Abb. 1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt, die man bei der Untersuchung der Oxydation von *i*-Propanol in wäßriger Lösung in Gegenwart von molekularem Sauerstoff erhielt. Die Reaktion kann durch Angriff des OH-Radikals auf *i*-Propanol oder durch Reaktion des hydratisierten Elektrons mit zugefügtem Aceton ausgelöst werden. Das entstehende *i*-Propanol-Radikal ( $\text{CH}_3)_2\text{COH}$  existiert in einer sauren und basischen Form mit  $\text{pK} = 12,2$  (vgl. Abb. 1). Ferner sieht man, daß das aus der nachfolgenden  $\text{O}_2$ -Anlagerung gebildete  $\alpha$ -Peroxyhydroxy-Radikal ebenfalls saure Eigenschaften hat. Aus zwei solchen Radikalen entsteht eine kurzlebige zweibasische Säure, die als  $\alpha$ -Hydroxyhydroperoxyd aufgefaßt wird. Ihre  $\text{pK}$ -Werte sind ebenfalls in der Abbildung angegeben. Sie ist teilweise in der  $\text{O}_2\text{—O}_2$ -Bindung gespalten. Durch  $\text{O}_2$ -Verlust entsteht schließlich als Endprodukt der Oxydation ein Hydroxyperoxid bzw. Aceton +  $\text{H}_2\text{O}_2$ . An den Pfeilen der Abbildung findet man die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten<sup>2</sup>.

Abb.2 zeigt ein Schema für die Erzeugung und Reaktionen von bisher nicht bekannten kurzlebigen Stickstoffsäuren. Man

ging bei diesen Versuchen von wäßrigen Lösungen des  $\text{NO}_3^-$ - und des  $\text{NO}_2^-$ -Ions aus bzw. von NO-haltigen Lösungen und ließ das hydratisierte Elektron oder das OH-Radikal mit diesen Substanzen reagieren.  $\text{NO}_2^-$  und  $\text{NO}_3^-$  lagern ein Elektron an. Die gebildeten Dianionen leben in alkalischer Lösung etwa  $10^{-5}$  sec. Sie reagieren schließlich mit Wasser zu 2 OH<sup>-</sup>-Ionen und  $\text{NO}_2$  bzw. NO. In saurer Lösung nehmen sie Protonen auf, bis die Gleichgewichte mit  $\text{H}_2\text{NO}_3$  und  $\text{H}_2\text{NO}_2$  bzw.  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{HNO}_2$  erreicht sind. Die protonisierten Teilchen zerfallen ebenfalls unter Bildung von  $\text{NO}_2$  bzw. NO. Einige Reaktionen des  $\text{NO}_2$ , wie seine Dimerisierung zu  $\text{N}_2\text{O}_4$  und nachfolgende Verseifung des  $\text{N}_2\text{O}_4$ , seine Reaktion mit zugefügtem NO zu  $\text{N}_2\text{O}_3$  und seine Reaktion mit OH unter Bildung persalpetriger Säure wurden ebenfalls untersucht. Von allen Teilchen nach Abb.1 und 2 sind die Absorptionsspektren bekannt. NO wird durch  $e_{\text{aq}}^-$  zu  $\text{NO}^-$  bzw. HNO reduziert; beide Teilchen sind in der Chemie oft als Zwischenprodukte postuliert worden. Sie vermögen mit NO zu einer dimeren Stickstoffsäure  $\text{HN}_2\text{O}_2$  bzw. zur trimeren Säure  $\text{HN}_3\text{O}_3$  zu reagieren.  $\text{HN}_3\text{O}_3$  ist der Grundkörper der Nitrosohydroxylamininitrite, die als Zwischenkörper der Bildung von Diazoniumnitrat aus der Reaktion aromatischer Nitrosoverbindungen mit NO postuliert worden sind<sup>3</sup>.

Schließlich wird noch über erste Versuche zur Aufnahme polarographischer Kurven von Radikalen, die nur einige  $10^{-5}$  sec leben, berichtet. Man erzeugt die Radikale in der Nähe eines fallenden Hg-Tropfens durch einen kurzen Strahlungsimpuls und mißt Strom/Zeit-Kurven bei verschiedenen Potentialen am Tropfen. Z.B. erhielt man polarographische Kurven für  $\alpha$ - und  $\beta$ -Alkoholradikale und für das Carboxyl-Radikal COOH. Solche polarographischen Kurven sind zur Interpretation von Radikalreaktionen hilfreich<sup>4</sup>.

<sup>3</sup> M. GRÄTZEL, S. TANIGUCHI und A. HENGLEIN, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 74 (1970) 1003.

<sup>4</sup> J. LILIE, A. HENGLEIN und G. BECK, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 75 (1971) 458.

### Autoreferat

## Eidgenössische Technische Hochschule

Einführungsvorlesung vom 27. Mai 1971

W. STUMM (Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, Dübendorf), *Herabsetzung der Stabilität der Umwelt durch des Menschen Einfluß auf die Geschwindigkeit der hydrogeochemischen Kreisläufe*

Die Erde kann als eine Wärmemaschine oder Entropiepumpe aufgefaßt werden. Diese extrahiert aus dem kontinuierlich durchtretenden Sonnenlicht Energie, um Winde, Ozeanströmungen und Kreisläufe des Wassers, der Gesteine und der Nährstoffe (hydrogeochemische Kreisläufe) sowie Zyklen des Lebens anzutreiben. Somit organisiert die Sonnenenergie die biologische Gemeinschaft – Produzenten, Konsumenten und Zersetzerorganismen – der Erdoberfläche, die Ökosphäre.

Die Evolution geht in der Richtung der Sicherstellung und Weiterpflanzung des Lebens und einer dauernden Verbesserung der Kapazität für Lebensvorgänge. Die Energiequellen werden mit zunehmender Evolution unter einer immer breiter werdenden Gruppe von Organismen verteilt. Parallel zu dieser Entwicklung geht eine chemische und physikalische Evolution, die zu einer Stabilisierung des ökologischen Systems und zu einer Verlangsamung der Kreisläufe mineralischer Nährstoffe führt.

Ökologische Systeme, wenn unbeeinflusst durch zivilisatorischen Energieverbrauch, streben einem Stationärzustand entgegen. Während dieser Sukzession erhöht sich die Organisation des Ökosystems, und mehr und mehr Energie wird für die Aufrechterhaltung der Biozönose verwendet. Evolution führt zu einer erhöhten Ordnungsstruktur; ähnlich führt ökologische Sukzession zu einer Schlußgesellschaft (Klimax beim Stationär-).

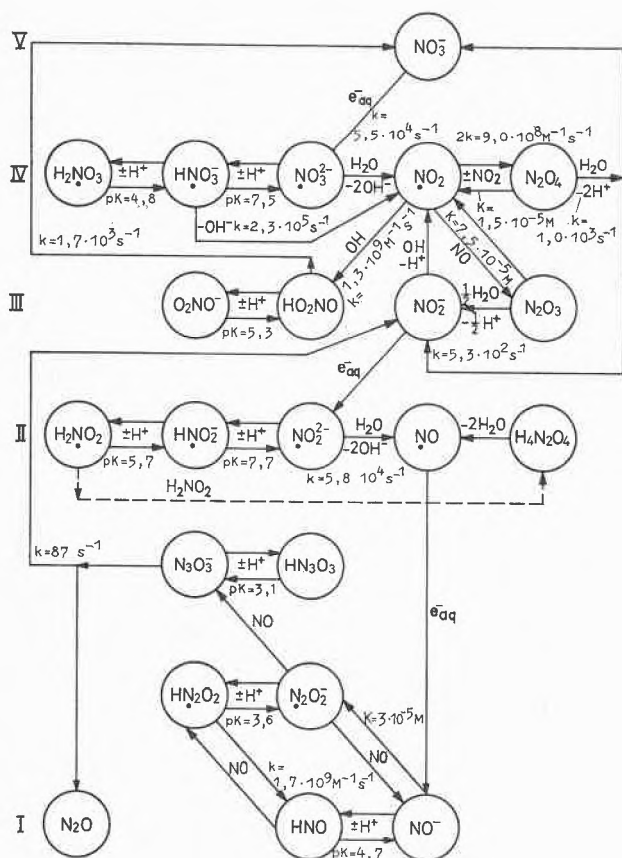


Abb. 2. Bildung und Reaktionen kurzlebiger Stickstoffsäuren (römische Zahlen: formale Wertigkeit des Stickstoffs)

<sup>1</sup> A. HENGLEIN, W. SCHNABEL und J. WENDENBURG, *Einführung in die Strahlenchemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1969.

<sup>2</sup> K. STOCKHAUSEN A. FOJTIK und A. HENGLEIN, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* 74 (1970) 34.

zustand) von großer Diversität und von optimaler Ausnutzung der vorhandenen Energie für die metabolischen Prozesse. Sukzession entspricht in der Ökologie dem, was Evolution in der Biologie.

In der Ökosphäre ist der Mensch als physiologischer Teilnehmer, d.h. als Tier, vernachlässigbar. Als intelligentes Wesen mit seiner Fähigkeit für Umweltsmanipulation und Dominanz hingegen beeinflusst und beschleunigt er die hydrogeochemischen Kreisläufe. Durch eine unsynchronisierte Beschleunigung und Unkopplung einzelner dieser Kreisläufe wird die geochemische Parität der Biomasse gestört. Die heutige industrielle Entwicklung und der Fluß der Energie durch unsere Zivilisation wirken der Sukzession entgegen, setzen die Diversität natürlicher Ökosysteme herab und erhöhen die Entropieproduktion und damit die Unstabilität der Umwelt.

Der Mensch ist auf eine stabile Umwelt angewiesen. Seine Möglichkeiten der Adaptation an Umweltsveränderungen sind sehr gering; die physiologische Adaptationsfähigkeit des Menschen ist begrenzt, und die evolutionäre Adaptation ist außerordentlich langsam. Beeinträchtigung und Verunreinigung der Umwelt kann deshalb als Störung ökologischer Balance und Herabsetzung der Stabilität aufgefaßt werden. Der Mensch kann als geologisch-biologischer Manipulator die Entropieproduktion nicht beliebig weiter steigern und die hydrogeochemischen Kreisläufe beschleunigen, ohne die Stabilität seiner Biosphäre so weit herabzusetzen und den Kräften der natürlichen Selektion entgegenzuwirken, daß die Sicherstellung und Weiterpflanzung des menschlichen Lebens in Frage gestellt ist.

Autor eferat

## Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

1. Juni 1971

G. FODOR (West Virginia University, Morgantown, West Virginia U.S.A.), *On the Mechanism and Stereochemistry of Amine Alkylation, N-Oxidation, of N-Cyanation and of Related Reactions*

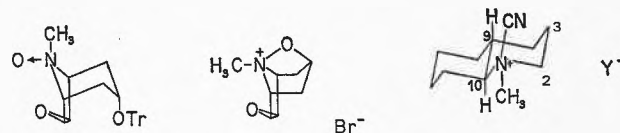
Electrophilic additions to tertiary nitrogen were treated as a unity in this lecture. N-ethylation, 2-hydroxyethylation, 2-chloroethylation, deuteromethylation and alkoxy-carbonylmethylation of tropane nitrogen have been described recently as leading preferentially to equatorial addition products<sup>1</sup>. Chemical correlation between those alkyl derivatives had been achieved with reference compounds (e.g. N-carboxymethyl 3 $\alpha$ , 6 $\beta$ -dihydroxytropanium bromide lactone, N-carboxymethyl pseudotropinium betaine and pseudotropine ethobromide<sup>2</sup>) the configurations of which were already established either by cyclization reaction or by X-ray structure analysis. More recently MACGILLAVRY and her associates succeeded in determining the structure of N-ethyl (eq) tropinium bromide<sup>3</sup> by X-ray analysis taken at liquid air temperature thus confirming our previous conclusions<sup>1</sup>. Even more recently <sup>13</sup>C-NMR studies have been initiated with a number of N-stereoisomeric tropanium salts<sup>4</sup>. Some of these spectra were presented further corroborating our configurational assignments. Product analysis of deuteromethylated derivatives was feasible by this new technique, too. We could show that tropanium salts in general do equilibrate extremely slowly (or not at all) therefore kinetic rather than thermodynamic control was assumed to take account for high steric selectivity in tropane alkylations. Transition state geometry was discussed in the lecture. The

only exception to this rule seems to be the quaternary tropionium salts which equilibrate at a measurable rate both in *t*-butanol<sup>5</sup> on the action of Al-*t*-butoxide and in water in the presence of weak bases like pyridine<sup>6</sup>.

Experimental evidence was discussed in terms of two different reaction mechanisms: 3-azetidinone formation or retro-MICHAEL addition.

Amineoxide formation from scopolamine was formerly considered as leading to the axial epimer, based on a cyclization reaction into tropylium bromide, an oxazol described by POLONOVSKY in the thirties. Recent product analysis by NMR at 100 MHz of the oxidation of scopolamine with hydrogen peroxide in ethanol showed (a) a product ratio of 70:30, (b) X-ray analysis of the major product proved<sup>7</sup> that it was the equatorial amineoxide (1). Conversion by acids of the crude scopolamine N-oxide into the oxazol 2 was compatible with the axial amineoxide only. Futile attempts of repeating POLONOVSKY's experiment are probably due to the use of recrystallized, i.e. of the equatorial amineoxide. Similar product analysis has been undertaken with tropine and atropine. Correlation of methyl signals on the quaternary nitrogen with configuration led to the conclusion that over-all deshielding makes the axial N-methyl to resonate in a lower field, however, deshielding through space by a neighboring epoxide or hydroxyl group can revert this by shifting the equatorial methyl to lower field. In this sense all amine oxidations these authors referred to could be brought into the same picture, namely as occurring with equatorial preference.

The VON BRAUN cyanogen bromide reaction was likewise studied. Since the first stage of this well-known reaction was assumed by the authors to involve electrophilic addition of CN<sup>+</sup> on nitrogen it was dealt with as of a process closely related to amine alkylations and oxidations. The first heteroalicyclic cyanogen bromide "adduct"<sup>8</sup> was trapped<sup>9</sup> at low temperature after considerable experience had been collected<sup>9</sup> with products obtained from tertiary amines with CNCl · SbCl<sub>5</sub>.



A variety of N-cyano ammonium salts were prepared<sup>9</sup> from N-methyl piperidine, N-methyl morpholine, tropinone, pseudotropine, N-methyl decahydro(*trans*) quinoline and other amines. The unstable bromides were converted in aprotic solvents (e.g. acetonitrile, nitromethane) into the stabilized salts by using silver methanesulfonate, fluoroborate and other salts for ion exchange. Elemental analyses for both the labile and the 'stabilized' cyano ammonium salts were presented. The latter could be reconverted into the bromides by lithium bromide; they behaved in decomposition reaction exactly as the real intermediates did. Details of a very recent preliminary paper<sup>10</sup> on the kinetics of decomposition of the cyano ammonium salt 3\* were now presented, between -30 and -15°, in three solvents. First order rate constants were calculated showing (a) formation of the cyano ammonium salt took place immeasurably fast while its spontaneous decomposition into methyl bromide and cyanamide can be monitored by NMR, (b) activation ener-

\* The N-epimers were not separated at this stage

<sup>5</sup> G. FODOR, *Lecture at the Symposium for Conformational Analysis, Brussels, September 9, 1969.*

<sup>6</sup> A. T. BOTTINI and J. GAL, *J. Org. Chem.*, in press.

<sup>7</sup> CAROL SAUNDERS HUBER, G. FODOR and N. MANDAVA, *Can. J. Chem.*, in press.

<sup>8</sup> J. V. BRAUN, *Chem. Ber.* 33 (1900) 2735.

<sup>9</sup> G. FODOR and SH. ABIDI, *Lecture, ORGN 117, at the 160th National Meeting of ACS, Chicago, September 16, 1970; cf. PAUKSTELIS and KIM, Tetrahedron Letters* 53 (1970) 4731.

<sup>10</sup> G. FODOR and SH. ABIDI *Tetrahedron Letters* 18 (1971) 1369.

<sup>1</sup> G. FODOR, R. V. CHASTAIN, D. FRÉHEL, M. J. COOPER, N. MANDAVA and E. N. GOODEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 403.

<sup>2</sup> A. T. BOTTINI, U. DE LA CAMP *et al.*, *J. Org. Chem.*, in press.

<sup>3</sup> P. BENCI, C. H. STAMM and C. H. MACGILLAVRY, *Tetrahedron Letters* 18 (1971) 3, 243.

<sup>4</sup> E. WENKERT and associates, personal communication.

gies of 18 kcal/mol were found in chloroform-*d*. Sodium iodide in acetone was oxidized in the presence of **3** into iodine indicating that the first step of the VON BRAUN reaction can be made reversible if CNBr was consumed by a reagent like iodide ion. This observation will permit equilibration studies to be carried out on stereoisomers of **3**. These stereoisomers have in fact been isolated and separated in the form of fluoroborates and their configuration is now being investigated by X-ray crystallography<sup>11</sup>, PMR spectroscopy making use of the possibility of a nuclear OVERHAUSER effect, and by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. As a preliminary indication<sup>12</sup>, double irradiation of the N-Me signal at 250 MHz affected in one case the H-3 which is centered at 2.42 ppm in the other N-cyano ammonium salt the H-2,10 multiplet at  $\delta$  4.26. This can be interpreted in terms of long range decoupling rather than of NOE. It remains to be seen whether a thermodynamic or rather kinetic control in N-cyanations was operative.\*\*

In order to gain further insight into similar electrophilic additions N-methyldecahydroquinoline was converted with methyl chloroformate into N-methyl N-methoxycarbonyl-/10H/quinolinium chloride and this, in turn, was stabilized as its fluoroborate; NMR and IR data (N-Me 4.60 ppm,  $\nu_{\text{CO}}$  1820  $\text{cm}^{-1}$ ) have clearly proven its structure. On heating the chloride was decomposed into the urethane and methyl chloride, besides N,N-dimethyl-*trans*-/10H/quinolinium chloride. This latter may have formed by a concerted attack of chloride upon the methyl of the methoxyl group.

Further comparative studies on the stereochemistry of cyanation and methoxycarbonylation are in progress. Finally a brief prospective of the synthetic use of cyanoammonium salts was given making possibly the use of these as alkylating agents which are reactive even under extremely mild conditions.

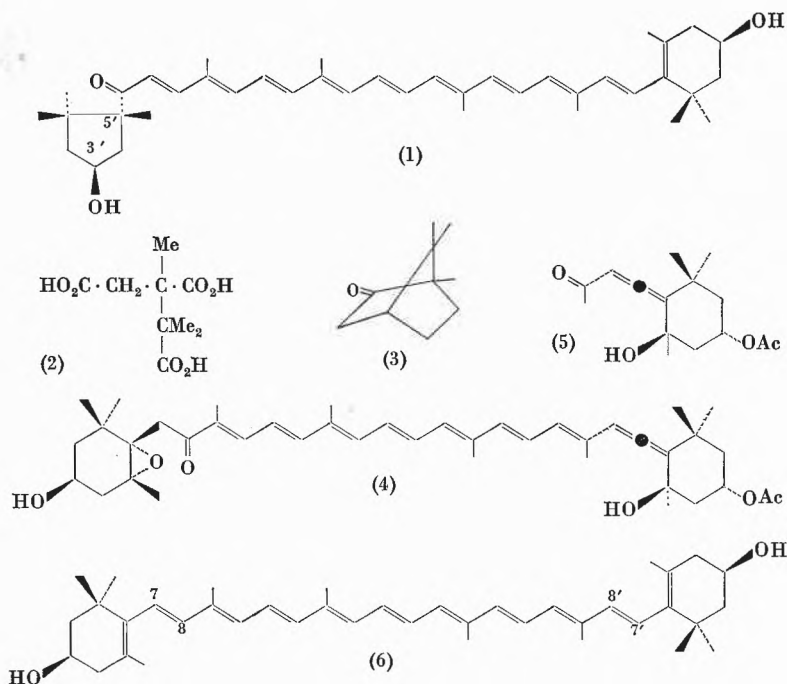
Thanks are due to the National Research Council of Canada and to the National Science Foundation (of the United States) for a support.

\*\* <sup>13</sup>C NMR proved that N-Me is axial, hence CN is equatorial in the major product, so **3** is the minor epimer.

<sup>11</sup> By CAROL SAUNDERSON HUBER, NRC, Ottawa.

<sup>12</sup> Thanks are due to Professor A. A. BOTHNER-BY at the Mellon Institute in Pittsburgh (Pennsylvania) for his permission to use the facilities of his Department and for his kind advices.

Summarized by the author



8. Juni 1971

Professor B. C. L. WEEDON (Queen Mary College, London),  
*Absolute Configuration of Carotenoids*

The first insight into the absolute configuration of any carotenoid was obtained almost exactly ten years ago. FAIGLE and KARRER<sup>1</sup> found that the camphoronic acid (**2**) obtained by drastic oxidation of capsanthin (**1**) had the same configuration as that which had been derived earlier from (+)-camphor (**3**), and we were able to show<sup>2,3</sup> that the hydroxyl group at C-3' is *trans* to the acyl substituent at C-5'. It was thus possible to specify the configuration of the cyclopentane end group in this, and related pigments, as 3*S*,5*R*.<sup>4</sup>

The next advance arose from studies on the most abundant natural carotenoid, fucoxanthin (**4**). The allenic ketone (**5**) obtained on oxidation of fucoxanthin<sup>5</sup> was shown to have the 3*S*,5*R*,6*R* configuration by X-ray crystallographic analysis of the corresponding *p*-bromobenzoate.<sup>6</sup> Moreover, since fucoxanthin has been related to zeaxanthin, it followed that the latter must have the 3*R*,3' *R* configuration (**6**). Further studies showed that the widespread leaf pigment, neoxanthin (**7**) has an allenic end group with the same configuration as the corresponding end group in fucoxanthin, and the other with a configuration identical with those in the natural di-epoxide of zeaxanthin, violaxanthin.<sup>7</sup>

Mention must also be made of the elegant work of EUGSTER *et al.*<sup>8</sup> who succeeded in establishing the *R* configuration of  $\alpha$ -carotene (**8**) by relating this compound to both  $\alpha$ -ionone and manool.

Optical studies (o.r.d. and c.d.) allow the configurations of many other carotenoids to be related to those of the key compounds mentioned above. Thus there seems no doubt that the «zeaxanthin» end groups in cryptoxanthin, rubixanthin, gazanixanthin, reticulataxanthin, and  $\beta$ -citaurin have the same *R*-configuration as those in zeaxanthin itself.<sup>9</sup> Again zeinoxanthin (**9**) can be assigned the 3*R*,6' *R* configuration. By selective removal of the allylic hydroxyl group, lutein (**10**) has been converted into a product identical with zeinoxanthin.<sup>10</sup> A chemical correlation has also been established between the acetylenic pigment, alloxanthin (7,8,7',8'-tetrahydro-derivative of **6**), and zeaxanthin.<sup>6</sup>

<sup>1</sup> H. FAIGLE and P. KARRER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 1904.

<sup>2</sup> M. S. BARBER, L. M. JACKMAN, C. K. WARREN and B. C. L. WEEDON, *Proc. Chem. Soc.* 1960, 19; *J. Chem. Soc.* 1961, 4019.

<sup>3</sup> R. D. G. COOPER, L. M. JACKMAN and B. C. L. WEEDON, *Proc. Chem. Soc.* 1962, 215.

<sup>4</sup> B. C. L. WEEDON, *Chem. in Britain* 3 (1967) 424.

<sup>5</sup> R. BONNETT, A. K. MALLAMS, A. A. SPARK, J. L. TEE, B. C. L. WEEDON and A. MCCORMICK, *J. Chem. Soc. C* 1969, 429.

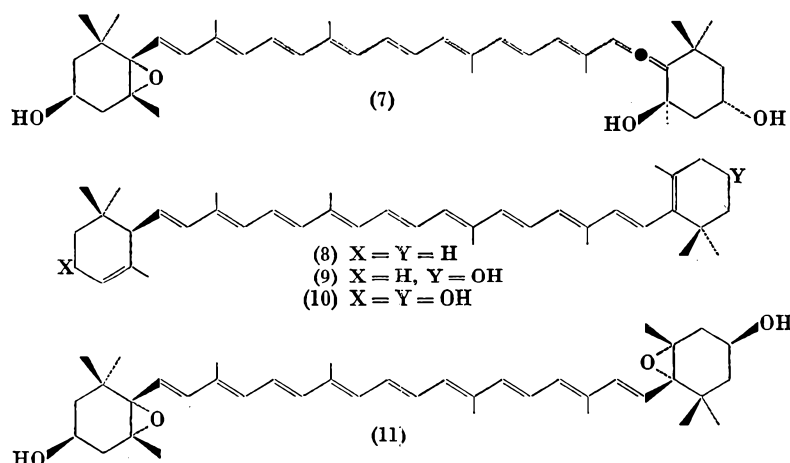
<sup>6</sup> T. E. DEVILLE, M. B. HURSTHOUSE, S. W. RUSSELL and B. C. L. WEEDON, *Chem. Commun.* 1969, 1311.

<sup>7</sup> L. CHOLNOKY, K. GYÖRGYFY, A. RÓNAI, J. SZABOLCS, GY. TÓTH, G. GALASKO, A. K. MALLAMS, E. S. WRIGHT and B. C. L. WEEDON, *J. Chem. Soc. C* 1969, 1256.

<sup>8</sup> C. H. EUGSTER, R. BUCHECKER, C. TSCHARNER, G. UHDE and G. OHLOFF, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1729.

<sup>9</sup> L. BARTLETT, W. KLYNE, W. P. MOSE, P. M. SCOPES, G. GALASKO, A. K. MALLAMS, B. C. L. WEEDON, J. SZABOLCS and G. TÓTH, *J. Chem. Soc. C* 1969, 2527.

<sup>10</sup> D. GOODFELLOW, G. P. MOSS and B. C. L. WEEDON, *Chem. Commun.* 1970, 1578.



The important leaf pigment, violaxanthin (11), must have a 3*S*,3'*S* configuration since, on simple de-epoxidation it gives a product identical with zeaxanthin.<sup>9</sup> There is, however, still some uncertainty concerning the configuration of the epoxide groupings, though studies with simple models indicate that these are *trans* to the neighbouring hydroxyls.<sup>9,11</sup> It is to be hoped that work now in hand will provide further information of this important point.

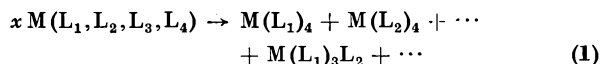
<sup>11</sup> T.E.DEVILLE, M.B.HURSTHOUSE, S.W.RUSSELL and B.C.L. WEEDON, *Chem. Commun.* 1969, 754.

Summarized by the author

6. Juli 1971

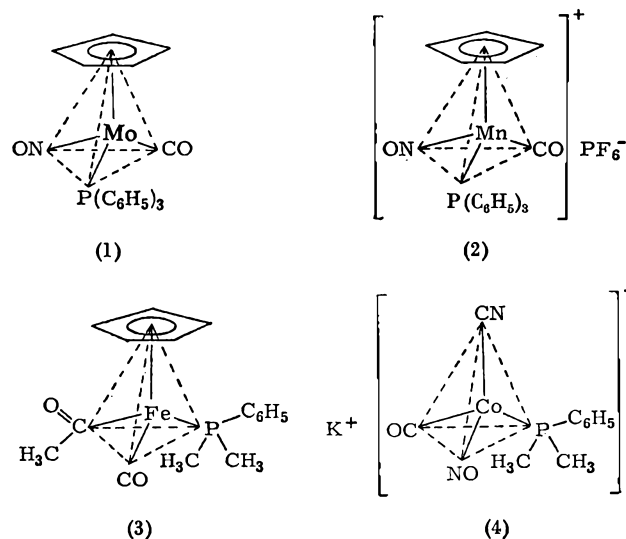
Prof. Dr. HENRI BRUNNER (Fachbereich Chemie, Universität Regensburg), *Optische Aktivität am asymmetrischen Übergangsmetallatom*

Tetraedrische Übergangsmetallkomplexe mit vier verschiedenen Liganden,  $M(L_1, L_2, L_3, L_4)$ , sollten sich, wie Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom,  $C(R_1, R_2, R_3, R_4)$ , in die optischen Antipoden spalten lassen. Besonders geeignet für derartige Versuche erschienen metallorganische Verbindungen, da die  $\sigma$ -Donorbindungen vom Liganden zum Metall in diesen Komplexen durch zusätzliche  $\pi$ -Rückbindungen vom Metall zum Liganden verstärkt sind. Das Wechselspiel zwischen  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Rückbindung sollte zu einem verhältnismäßig stabilen Bindungsgerüst führen, das rasche Ligandenaustauschreaktionen gemäß Schema (1) ausschließt.

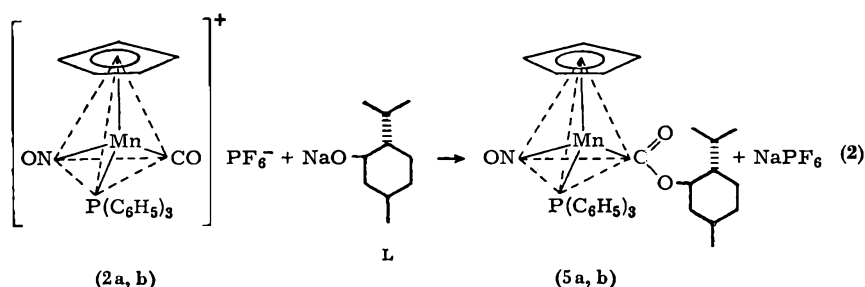


Die Verbindungen (1) bis (4) sind Beispiele für stabile, vierfach verschieden substituierte Übergangsmetallkomplexe. Mit der Sonde  $P(CH_3)_2C_6H_5$  können die Asymmetriezentren an

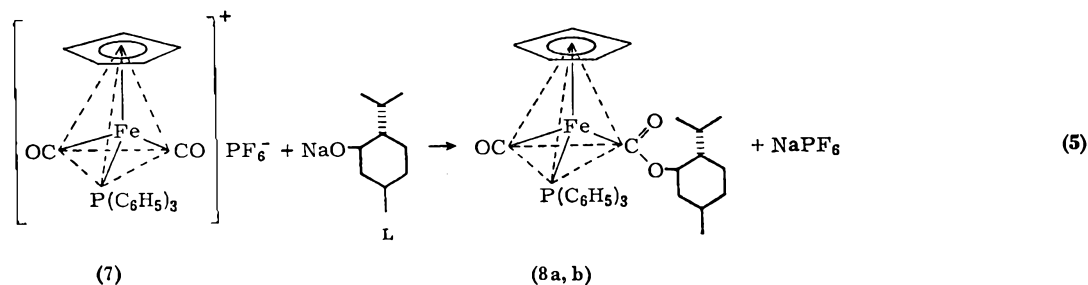
den Übergangsmetallatomen in Komplexen der Art (3) und (4) aufgrund der magnetischen Nichtäquivalenz der *gem*-Methylgruppen am Phosphor nachgewiesen werden. Aus der Temperaturabhängigkeit der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren ergibt sich, daß diese Verbindungen auch bei höheren Temperaturen keine Ligandenaustauschreaktionen eingehen<sup>1</sup>. Sie sind daher für die Racematspaltung geeignet.



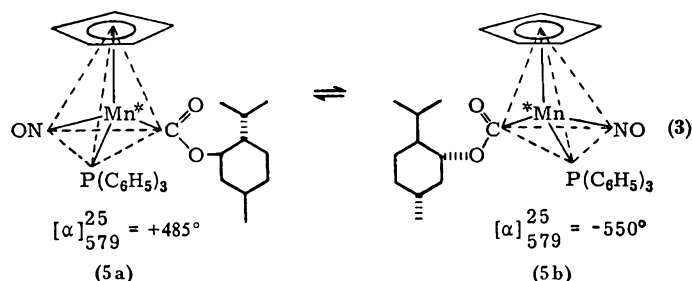
Bei der Reaktion des racemischen Gemischs (2a,b) mit Na-Mentholat addiert sich nach Gleichung (2) das Mentholat-Anion an den Carbonylkohlenstoff des Mangan-Kations unter Bildung einer Estergruppe. Das Diastereomerenpaar (5a,b) läßt sich aufgrund von Löslichkeitsunterschieden trennen. Während sich die (+)-drehende Verbindung (5a) in Pentan löst, ist der (-)-drehende Komplex (5b) in Pentan schwerlöslich.



<sup>1</sup> Literaturzusammenfassung: H. BRUNNER, *Angew. Chem.* 83 (1971) 274; *Angew. Chem. Internat. Ed.* 10 (1971) 249.



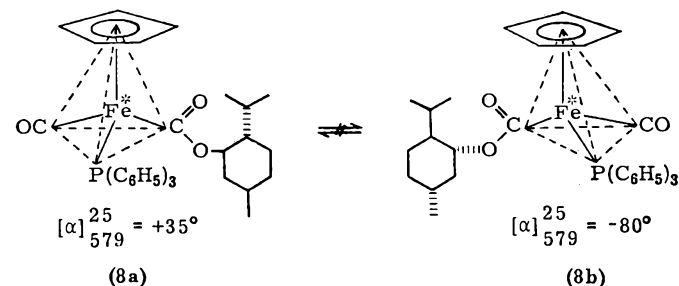
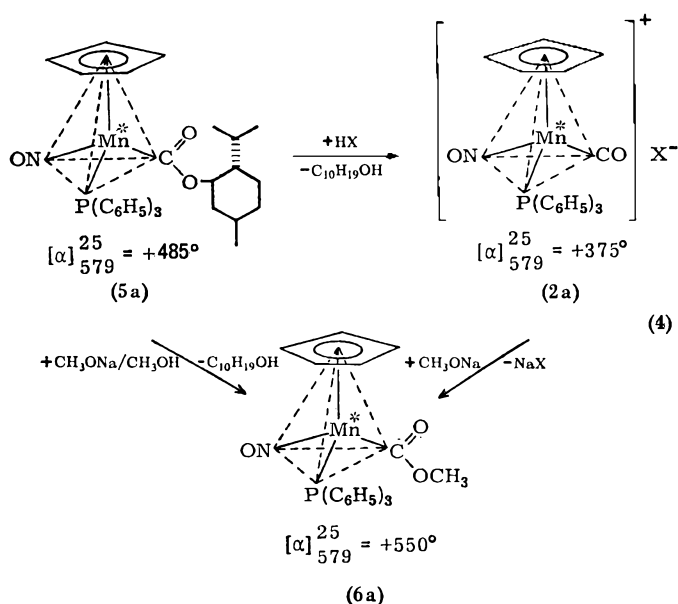
Bei der Addition des Mentholat-Anions an eine der beiden Carbonylgruppen von (7) nach Gleichung (5) entsteht das Diastereomerenpaar (8a, b). Die Drehwerte der reinen Eisen-Menthyl-Verbindungen (8a) und (8b) verändern sich in Lösung nicht<sup>1</sup>.



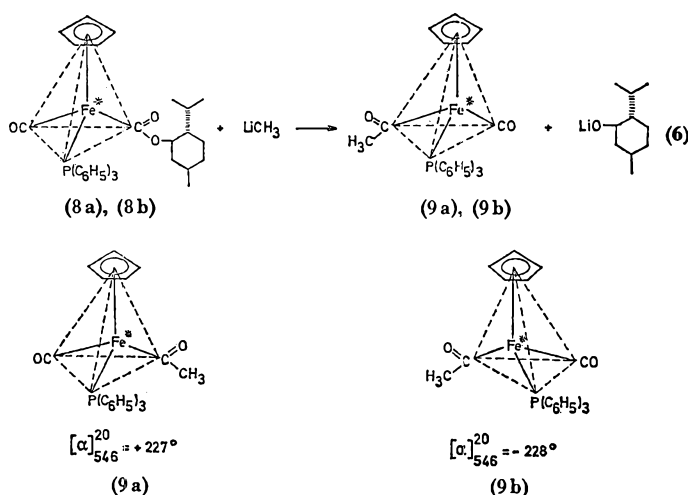
Im festen Zustand verändern sich die Drehwerte der Komplexe (5a) und (5b) nicht. In Lösung dagegen verlieren sie ihre hohen Drehwerte im Verlauf von Stunden. Dabei stellt sich zwischen (5a) und (5b) Gleichgewicht (3) ein.

Nach Schema (4) spalten Säuren HX aus der Mangan-Menthyl-Verbindung (5a) den Mentholatrest ab unter Bildung des Salzes (2a). Der (+)-drehende Methylester (6a) kann entweder durch  $\text{OCH}_3^-$ -Addition an das Salz (2a) oder durch Umesterung aus dem Mentylester (5a) dargestellt werden. Die (–)-drehenden Verbindungen (2b), (5b) und (6b) lassen sich auf ähnliche Weise ineinander umwandeln.

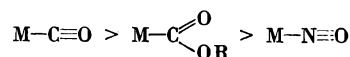
Kinetische Messungen zeigen, daß die Racemisierung der Methylester (6a) und (6b) langsamer verläuft als die Epimerisierung der Mentylester (5a) und (5b). Die dem Drehwertabfall zugrunde liegende Konfigurationsänderung am asymmetrischen Manganatom dürfte von der Dissoziation des Triphenylphosphinliganden eingeleitet werden<sup>1</sup>. Im Gegensatz zu den Estern (5a), (5b), (6a) und (6b) erweisen sich die Salze (2a) und (2b) in Lösung als konfigurationsstabil.



Der nukleophile Angriff bei der Umsetzung von (8a) bzw. (8b) mit  $\text{LiCH}_3$  nach Gleichung (6) erfolgt nicht am Esterkohlenstoff, sondern am Carbonylkohlenstoff. Dabei kommt es zur Konfigurationsumkehr am Eisenatom, ohne daß die vom Eisen ausgehenden Bindungen gelöst werden, denn die Carbonylgruppen in (8a) bzw. (8b) werden in die funktionellen Gruppen von (9a) bzw. (9b) umgewandelt, während die funktionellen Gruppen in (8a) bzw. (8b) in die Carbonylgruppen von (9a) bzw. (9b) übergehen.



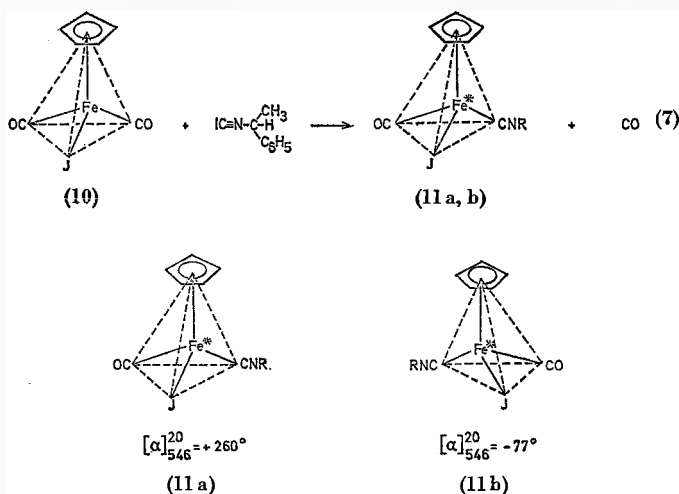
Mit folgender Reaktivitätsabstufung gegenüber nukleophilem Angriff lassen sich auch die unterschiedlichen Ergebnisse



der Umesterung der Mangan- und Eisen-Menthyl-Verbindungen erklären. In den Mangankomplexen (5a) und (5b) greift

das Nukleophil unter Retention der Konfiguration am Esterkohlenstoff an. In den Eisenkomplexen (8a) und (8b) dagegen ist der Carbonylkohlenstoff reaktiver als der Esterkohlenstoff. Einmaliger Angriff, wie bei der stöchiometrischen Reaktion mit  $\text{LiCH}_3$ , führt dabei zu Inversion der Konfiguration; mehrmaliger Angriff, wie bei der Umesterung in Methanol, im Gegensatz dazu zur Racemisierung.

Die Mentholataddition zur Herstellung von Diastereomeren ist auf vierfach verschieden substituierte Carbonyl-Kationen beschränkt. Da Isonitrile ausgezeichnete Liganden für metallorganische Systeme sind, sollte sich die Einführung der Diastereomeriebeziehung mit Hilfe von optisch aktiven Isonitrilen allgemeiner anwenden lassen. So entsteht bei der Reaktion von (10) mit dem aus  $\alpha$ -Phenyläthylamin zugänglichen optisch aktiven Isonitril nach Gleichung (7) ein Diastereomerenpaar, das sich in die konfigurationsstabilen Diastereomeren (11a) und (11b) trennen läßt.



Autoreferat

## Société Chimique de Genève

4. Juni 1971

H.G. VIEHE (Laboratoire de chimie organique, Université de Louvain), *Die Chemie der Inamine und Nitroacetylene*

Inamine I sind die elektronenreichsten und Nitroacetylene II die elektronenärmsten Acetylene mit umgekehrter Polarisierung:



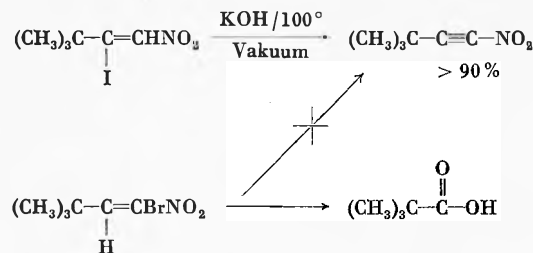
Während die Inamine<sup>1,2</sup> durch viele Synthesen zugängliche und trotz ihrer Reaktionsfähigkeit thermisch stabile Reagenzien sind, gibt es für die isolierbaren, aber schon bei Raumtemperatur langsam zersetzlichen Nitroacetylene<sup>3,4</sup> bisher nur die Halogenwasserstoffabspaltung aus  $\beta$ -Halogen-Nitroolefinen als Synthese, während entgegen früheren Arbeiten die  $\alpha$ -Halogen-Nitroolefine nicht zu I, sondern zu Abbaureaktionen führen, z. B.

<sup>1</sup> H.G. VIEHE, *Chemistry of Acetylenes*, Verlag Dekker, New York 1969.

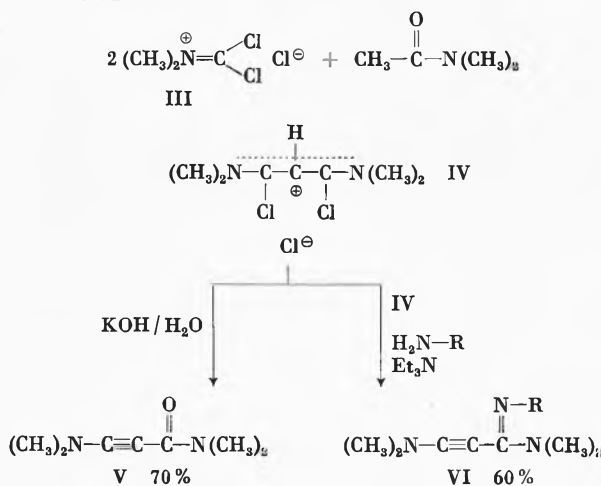
<sup>2</sup> H. G. VIEHE, *Angew. Chem.* 79 (1967) 744; *Intern. Ed. Engl.* 6 (1967) 767.

<sup>3</sup> V. JÄGER und H. G. VIEHE, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 8 (1969) 273.

<sup>4</sup> V. JÄGER und H. G. VIEHE, *Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 9 (1970) 795.



Für die Inamine gibt es ein präparativ neues Darstellungsverfahren durch «Dreifachkondensation» von Phosgenimmonium-Salzen III<sup>5</sup> mit aktivierten Methylgruppen. Zum Beispiel entstehen über die neuen und präparativ vielseitig verwendbaren Dichloromalonylxanone IV die Inamin-amide V und Inamin-amidine VI



Weitere Anwendungsmöglichkeiten der Klassen I bis IV zu untersuchen, ist das Arbeitsziel unserer Gruppe.

<sup>5</sup> H. G. VIEHE und Z. JANOUSEK, *Angew. Chem.*, in print.

Autoreferat

## Société chimique de Genève

11 juin 1971

P. BACHMANN (Chef de la Production de Givaudan S.A., Vernier-Genève), *De la préparation de laboratoire au procédé industriel: les problèmes qui se posent*

Les problèmes qui surgissent quand il s'agit de transposer à l'atelier une synthèse de laboratoires, sont extrêmement nombreux et variés. C'est pourquoi l'exposé est limité à l'étude d'une préparation en «batch»; elle consiste en une réaction entre un chlorure d'acide et un hydrocarbure aromatique à l'aide de chlorure d'aluminium comme catalyseur, selon FRIEDEL et CRAFTS.

L'étude part de la description de la synthèse de méthyl-naphthylcétone décrite dans la littérature. On montre d'abord que les différents facteurs tels que température, vitesse et ordre d'introduction des réactifs, choix du solvant etc..., pouvant influencer le rendement doivent être étudiés pour connaître les limites de leur influence.

Il faut ensuite examiner la synthèse sous l'angle des contraintes techniques, qui sont notamment l'emploi de réactifs techniques à la place des réactifs purs utilisés au laboratoire, la pureté désirée du produit fini qui imposera ou non des purifications supplémentaires comme la cristallisation, le choix des



matériaux constitutifs de l'appareillage qui est un problème de corrosion. Enfin, la thermochimie de la réaction qui est un des aspects les plus importants de cette étude car du nombre des calories dégagées ou absorbées vont dépendre les surfaces d'échanges thermiques, la puissance des machines frigorifiques nécessaires et le système de chauffage à utiliser et également le temps qu'il faudra mettre pour effectuer les différentes opérations.

En procédant de cette façon, on montre comment se déterminent les principales caractéristiques de l'appareillage qui serait à construire pour réaliser la synthèse de la méthyl-naph-tylcétone.

Pour terminer, l'aspect économique d'une telle réalisation est évoqué, l'élaboration du prix de revient par addition des frais de matières premières, de main d'œuvre, d'amortissement de l'installation est examinée et le problème de la rentabilité du procédé esquissé.

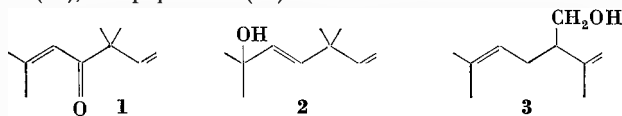
Autoréfé

## Société Vaudoise des Sciences Naturelles

23 juin 1971

ALAN F. THOMAS (Firmenich & Cie, Geneva), "Odd" Monoterpenes\*

It has always been thought that terpenes not following the "head-to-tail" linkage isoprene "rule" were "odd". Perhaps the best-known member of this class of compounds is squalene with its central tail-to-tail linkage, but the oldest known monoterpene of the "odd" type is artemisia ketone (1) about which there has been almost continuous discussion since its discovery in 1917<sup>2</sup>. There are at present three groups of natural open-chain monoterpenes that are "odd" in this respect: the artemisyl group now contains, in addition to artemisia ketone (1), the allylically rearranged artemisia alcohol, called yomogi alcohol (2)<sup>2</sup>; lavandulol (3)<sup>3</sup> and the related cyclic terpene  $\beta$ -cyclolavandulal (4)<sup>4</sup> constitute the lavandulyl group, while the most recently discovered class consists of the hydrocarbon, santolinatriene (5)<sup>5</sup> and the alcohols lyratol (6)<sup>6</sup> and camomile alcohol (7)<sup>7</sup>. Besides these open-chain terpenes, there is a group of *o*-menthenes consisting of esters and alcohols derived from carquejol (8)<sup>8</sup> and of the three stereoisomeric diols (9)<sup>9</sup>, piquerol A (10), and piquerol B (11)<sup>10</sup>.



\* Talk given before the "Société Vaudoise des Sciences Naturelles" in Lausanne, on June 23, 1971, under the title "La chimie des monoterpènes à squelette anormal".

<sup>1</sup> Y. IMADA, *J. Pharm. Soc. Japan* 420 (1917) 119; T. TAKEMOTO and T. NAKAJIMA, *Yakugaku Zasshi* 77 (1957) 1344.

<sup>2</sup> K. YANO, S. HAYASHI, T. MATSUURA, and A. W. BURGSTALLER, *Experientia* 26 (1970) 8; B. WILLHALM and A. F. THOMAS, *Chem. Comm.* 1969, 1380; W. SUCROW, *Tetrahedron Letters* 1970, 1431, *Chem. Ber.* 103 (1970) 3771.

<sup>3</sup> H. SCHINZ and C. F. SEIDEL, *Helv. Chim. Acta* 25 (1942) 1572.

<sup>4</sup> U. STEINER and H. SCHINZ, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 1508; M. K. LOGANI, I. P. VARSHANEY, R. C. PANDEY, and SUKH DEV, *Tetrahedron Letters* 1967, 2654.

<sup>5</sup> A. F. THOMAS and B. WILLHALM, *Tetrahedron Letters* 1964, 3775.

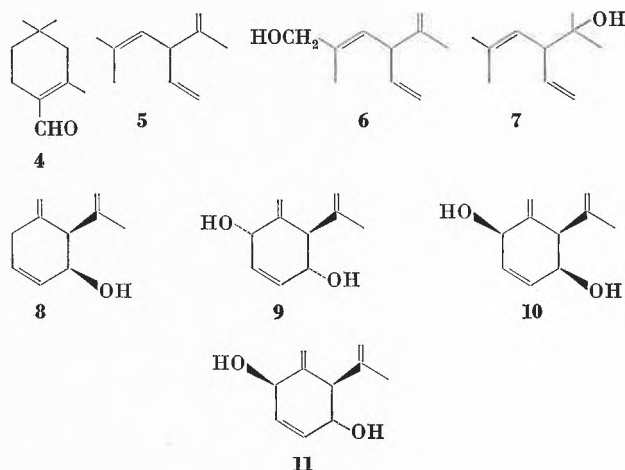
<sup>6</sup> O. N. DEVGAN, M. M. BOKADIA, A. K. BOSE, M. S. TIBBETS, G. K. TRIVEDI, and K. K. CHAKRAVARTI, *Tetrahedron Letters* 1967 5337.

<sup>7</sup> Y. CHRÉTIEN-BESSIÈRE, L. PEYRON, L. BÉNEZET, and J. GARNERO, *Bull. Soc. Chim. France* 1968, 2018.

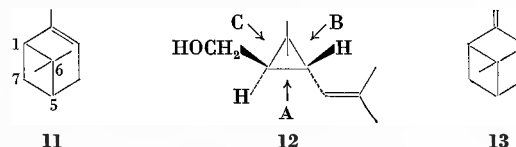
<sup>8</sup> a) Y.-R. NAVES, *Bull. Soc. Chim. France* 1959, 1871. b) A. F. THOMAS, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967), 963. c) G. SNATZKE, A. F. THOMAS, and G. OHLOFF, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1254.

<sup>9</sup> F. BOHLMANN and C. ZDERO, *Tetrahedron Letters* 1969, 2419.

<sup>10</sup> J. ROMO, A. ROMO DE VIVAR, L. QUIJANO, T. RÍOS, and E. DÍAZ, *Revista Latinoamericana de Química* 1 (1970) 72.



It has been suggested that these monoterpenes arise in nature by fission of a bond of a "normal" monoterpene; for instance, fission of the C-5,6 bond in pinene (11) would lead to the *o*-menthane skeleton<sup>8a</sup>, while fission of one or other of the three bonds marked A, B, or C in the formula of chrysanthemyl alcohol (12) would lead to, respectively, the artemisyl, the lavandulyl, or the santolinyl skeletons. Some of these bond fissions have been carried out in the laboratory, both from chrysanthemyl derivatives<sup>12</sup>, and in the case of the *o*-menthenes, from verbenene (13)<sup>13</sup>.



If processes of this kind really occur in the plant, it is reasonable to suppose that chiral centres in the precursor that are not involved in the bond breaking reaction will remain the same in the product, e.g. the chirality at C-1 in pinene found in a plant containing carquejol, should be the same as the chirality at C-1 in carquejol (8). Implicit in this supposition is the assumption that enzymes react with either *R* or *S* chiral substances, but not with both. Although this seems to be generally the case with higher terpenoids and steroids (to say nothing of alkaloids)—oleanolic acid, for example, is never racemic—the same is not necessarily true in the case of monoterpenes. *Rosa damascena*, for example, has optically very pure monoterpenes, but certain species (like *Pelargonium graveolens*, for example) produce a high amount of the other optical isomer<sup>14</sup>. In the case of the plant containing carquejol, *Baccharis genistelloides*, the optical purity of the  $\alpha$ -pinene it contains is high<sup>8a</sup>, and the carquejyl acetate from the same plant is of the same chirality as the  $\alpha$ -pinene<sup>8b,8c</sup>, so that it would appear that the biogenetic pathway from pinene to carquejol in this plant is not excluded.

Biogenesis of artemisyl and santolinyl skeletons from the chrysanthemyl structure is not the only possibility. Artemisyl structures could be formed following a sigmatropic rearrange-

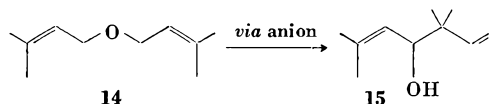
<sup>11</sup> R. B. BATES and S. K. PAKNIKAR, *Tetrahedron Letters* 1964, 3775; L. CROMBIE, R. P. HOUGHTON, and D. K. WOODS, *Tetrahedron Letters* 1964, 4553.

<sup>12</sup> G. OHLOFF, *Tetrahedron Letters* 1965, 3795; R. B. BATES and D. FELD, *Tetrahedron Letters* 1967, 4875; W. G. DAUBEN and G. W. SCHAFFER, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 2301; T. SAKAI, S. EGUCHI, and M. OHNO, *J. Org. Chem.* 35 (1970) 790.

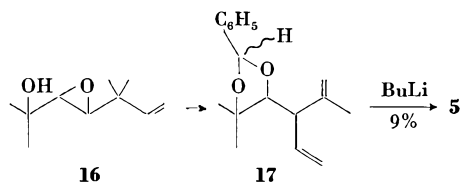
<sup>13</sup> A. F. THOMAS, B. WILLHALM, and G. OHLOFF, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 1249.

<sup>14</sup> E. SZ. KOVÁTS, personal communication.

ment of an analogue of diprenyl ether (14)<sup>15</sup>, and, indeed, artemisia alcohol (15) has been made in the laboratory in this way<sup>16</sup>. Although this route as a biogenetic pathway is rendered somewhat less likely by the proof of a chrysanthemyl-like compound (presqualene alcohol) in the squalene biosynthesis<sup>17</sup>, we were led to speculations about the possible biogenesis of other "odd" monoterpenes from the artemisyl rather than from the chrysanthemyl skeleton, and wished in the first instance to examine in the laboratory whether conversion from the artemisyl to one of the other skeletons, in particular the santolinyl skeleton, could be carried out.

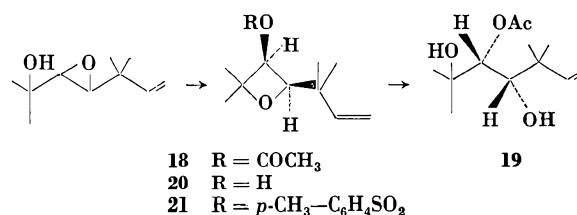


We found that acid-catalyzed ring opening of yomogi alcohol epoxide (16)<sup>18</sup> always took place with participation of the terminal double bond, leading to various santolinyl structures (by rearrangement of the vinyl group), and that if the reaction was carried out in the presence of excess benzaldehyde, the main products were the two 1,3-dioxalans (17). Treatment of these ketals with butyllithium led to a small amount of santolinatriene (5), together with other derivatives of the santolinyl skeleton<sup>19</sup>.



The behaviour of the acetate of 16 was also examined, since it was hoped that the rearrangement of the vinyl group would occur, leaving the acetoxy group in the tertiary position. In fact the reaction with acid takes a different course with the acetate, participation of the acetyl group occurring. The initial product observed is an acetoxyoxetan (18), which can be converted with aqueous acid to the triol acetate (19). Formation of the oxetan is superficially similar to the solvolysis reaction of allyl alcohol epoxide esters described by RICHEY and KINSMAN<sup>20</sup>. We believe the oxetan to be *cis*-substituted, although there is no firm positive evidence for this. The detailed considerations leading to this proposed stereochemistry are discussed in a paper submitted to *Helv. Chim. Acta*. There is only one stereoisomer of the oxetan formed, and only one stereoisomer of the triol acetate (19). Conversion of the oxetan acetate to the corresponding alcohol (20) and esterification of the latter to the *p*-toluenesulphonate (with *p*-toluenesulphonyl chloride) or the sulphite (with thionyl chloride) gives sulphonyl esters displaying all the typical properties of very unreactive toluenesulphonates. For example reduction with lithium aluminium hydride of 21 leads to the alcohol (20), and treat-

ment of the sulphite with sodium ethoxide again leads to the alcohol (20). This behaviour has been discussed by GASSMAN<sup>21</sup>.



In conclusion, although biogenetic considerations led to the discovery of a novel laboratory synthesis of the santolina skeleton, a good direct route to the natural products was not forthcoming.

<sup>21</sup> P. G. GASSMAN, J. M. HORNBACK, and J. M. PASCONE. *Tetrahedron Letters* 1971, 1425.

Summarized by the author

### 13. Paul-Karrer-Vorlesung an der Universität Zürich

30. Juni 1971

Dr. B. WITKOP (Laboratory of Chemistry NIAMD, National Institute of Health, Bethesda, Maryland, USA), *Neue Ziele in der Naturstoffchemie. Der Organische Chemiker als Wegbereiter der Biochemie und Medizin*

Als Beispiel eines völlig neuen Naturstofftyps wurde kürzlich das Gift des süd-kolumbianischen Frosches *Dendrobates histronicus* erkannt. Im Histrionicotoxin hat man ein (2*p*R, 6*S*, 7*p*S, 8*a*S)-7-(*cis*-1-buten-3-ynyl)-8-hydroxy-2-(*cis*-2-penten-4-ynyl)-1-azaspiro-(5,5)-undecan, das erste im Tierreich aufgefundene Acetylen-Derivat, das begleitet ist von einem Dihydroderivat mit Allengruppe. Durch gezielte Planung und Koordinierung ließen sich Sammlung, Trennung, Reinigung, Kristallisation, Röntgenanalyse und absolute Konfigurationsbestimmung auf weniger als 6 Monate zusammendrängen.

Im Gegensatz dazu erforderte die Lösung des Problem der Giftstoffe des westkolumbianischen Pfeilgiftfisches *Phyllobates aurotaenia* über zehn Jahre. Im 4. Juni-Heft von *Science* (1972, [1971] 995-1002) wurde über die mit E. X. ALBUQUERQUE erzielten pharmakologischen Ergebnisse am Batrachotoxin berichtet. Das Batrachotoxin ist der herzaktivste Stoff, den man kennt. Es ist ein Antagonist des Giftes des Kugelfisches, des Tetrodotoxins. Während letzteres den Natriumtransport in elektrogenen Membranen hemmt, öffnet ersteres die Poren von Nerven- und Muskelzellen für den passiven Transport von Natrium-Ionen. Eine solche selektive Ionenwirkung mag im Augenblick nur als Werkzeug der Forschung im neurophysiologischen Laboratorium dienen, hat aber durchaus Aussichten für eine therapeutische Anwendung in der Zukunft. Der Engpaß der Materialbeschaffung wird zur Zeit durch Synthese (über 40 Stufen) im Laboratorium von O. JECER durch H. WEHRLI an der ETH Zürich überwunden.

Der Fortschritt der Wissenschaft basiert auf neuen Methoden. Die Aufklärung der Proteine wurde durch nichtenzymatische selektive Spaltungsmethoden sehr gefördert, was am Beispiel des durch G. M. EDELMAN (Rockefeller University) aufgeklärten menschlichen  $\gamma$ -G1-Immunoglobulins (Eu), einem Molekül mit 1320 Aminosäuren und 19996 einzelnen Atomen, gezeigt wurde. Das dabei verwendete Bromcyan spaltet Peptidbindungen selektiv ohne Nebenreaktionen und störende Reaktionsprodukte neben Methionin, einem selteneren Proteinbaustein. Die gleiche Methodik ermöglichte eine weitgehende Aufklärung der Aminosäuresequenz des Collagens, des Eiweißes der Stützgewebe, und ließ die Lage der Brückenbindungen auffinden, welche bei Gewebe-Regeneration, rheumatischen Veränderung und beim Alterungsprozeß möglicherweise beteiligt

<sup>15</sup> G. M. BLACKBURN, W. D. OLLIS, J. D. PLACKETT, S. SMITH, and I. O. SUTHERLAND, *Chem. Comm.* 1968, 186; J. E. BALDWIN, R. E. HACKLER and D. P. KELLY, *Chem. Comm.* 1968, 1083.

<sup>16</sup> V. RAUTENSTRAUCH, *Chem. Comm.* 1970, 4; J. E. BALDWIN, J. DEBERNARDIS, and J. E. PATRICK, *Tetrahedron Letters* 1970, 353.

<sup>17</sup> E. E. VAN TAMELEN and M. A. SCHWARTZ, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 1780; L. J. ALTMAN, R. C. KOWERSKI, and H. C. RILLING, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 1782; H. C. RILLING, C. D. POULTER, W. W. EPSTEIN, and B. LARSEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 1783; R. M. COATES and W. H. ROBINSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 1785; R. V. M. CAMPBELL, L. CROMBIE, and G. PATTENDEN, *Chem. Comm.* 1971, 218.

<sup>18</sup> A. F. THOMAS, *Chem. Comm.* 1970, 1054.

<sup>19</sup> A. F. THOMAS, *Chimia* 25 (1970) 452.

<sup>20</sup> H. G. RICHEY jr. and D. V. KINSMAN, *Tetrahedron Letters* 1969, 2505.

sind. Das Prinzip der Bromcyan-Spaltung beruht auf dem vom 1970 verstorbenen SAUL WINSTEIN erforschten «Nachbargruppeneffekt», der von L. A. COHEN im Laboratorium des Verfassers unabhängig zur Konstruktion von Enzymmodellen mit Reaktionsbeschleunigungseffekten von  $10^{16}$  ausgebaut wurde.

Auch verhältnismäßig kleine Moleküle wie das Nervenhor-mon Norepinephrin (Noradrenalin) bieten den Chemikern noch lohnende Aufgaben. Bei seiner Entstehung aus Dopamin kann sich durch nichtenzymatische Autoxydation leicht das isomere 6-Hydroxydopamin bilden, das 1959 entdeckte sogenannte Senoh-Witkop-Amin, das nach H. THOENEN selektiv und spezifisch Neuronen zerstört und in der experimentellen Pharmakologie zur «chemischen Sympathektomie» benutzt wird. Nicht weniger interessant ist die physiologische Inaktivierung des Norepinephrins durch o-Methylierung der meta-ständigen phenolischen Hydroxylgruppe zum Normetanephrin durch die Catechol-O-methyltransferase (JULIUS AXEBROD, Nobel-Vorlesung 1970), ein ungewöhnliches Enzym, dessen spezifische Hemmung jetzt möglich wurde.

Als im Stoffwechsel unerwartete Naturprodukte wurden die außergewöhnlich reaktionsfähigen Arenoxide erkannt, deren Isolierung im Falle der mikrosomalen Hydroxylierung des Naphthalins kürzlich gelang. Hier hat man es mit Schlüsselverbindungen des Stoffwechsels zu tun: normalerweise werden diese gefährlich reaktiven Oxide durch körpereigene induzierbare Hydrasen zu trans-Glykolen oder durch Glutathion-Konjugasen zu Prämercaptursäuren geöffnet, doch können auch nukleophile Amino-, Mercapto- oder Hydroxygruppen von Proteinen oder Nukleinsäuren sich an dieser Öffnung beteiligen und so aromatische Gruppen kovalent an Biopolymere binden. So betrachtet, versteht man die langfristige Toxizität gewisser aromatischer Arzneimittel, ihre allergischen Reaktionen in der Klinik und schließlich auch den Mechanismus der Krebs-erzeugung durch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sämtlich als Variationen des Themas der intermolekularen Öffnung intermediärer Arenoxide, wobei die Verfolgung der «NIH-Verschiebung» bei tritierten Substraten oft diagnostisch von Nutzen sein kann.

*Autoreferat*

## EMPA St. Gallen im Gespräch mit der Industrie

Am 9. Juli 1971 fand die 36. Fachkommissionssitzung an der EMPA St. Gallen statt. Der neugewählte Präsident, Herr A. R. NIEDERER, Lichtensteig, begrüßte neben den Industrievertretern als Gäste besonders die Herren Landammann SCHNEIDER und Stadtrat Dr. FLÜCKIGER als Behördenvertreter, Prof. Dr. B. KUNZ als Vertreter der Hochschule St. Gallen und von der EMPA Dübendorf Direktionspräsident Prof. Dr. TH. ERISMANN. Die mindestens einmal jährlich stattfindende Fachkommissionssitzung gibt den mit der EMPA verbundenen Industriegruppen die Möglichkeit, vom Jahresbericht des Institutes Kenntnis zu

nehmen. Darüber hinaus soll sie eine Standortbestimmung sein und einen Ausblick auf kommende Entwicklungen vermitteln.

Prof. Dr. P. FINK, Direktor der EMPA St. Gallen, stellte in seinem Referat die Frage in den Vordergrund, ob die heutige Form der Zusammenarbeit zwischen Industrie und EMPA noch zeitgemäß sei. Er wies einleitend darauf hin, daß die Unrast der Zeit auch eine Materialprüfungsanstalt erfaßte. Sie muß sich laufend den neuen Möglichkeiten und Gegebenheiten anpassen, muß um- und ausbauen, reorganisieren, rationalisieren, Entwicklungsprognosen aufstellen oder, kurz gesagt, sich marktgerecht verhalten. In einer Analyse des Ist-Zustandes wurden die Mittel untersucht, die der EMPA zur Erfüllung ihrer Aufgabe zur Verfügung stehen, und zu klären versucht, ob diese heute noch genügen. Gemeinsam mit der Industrie sind die offenen materialtechnischen Probleme zu erkennen und die Schwerpunkte der Tätigkeit herauszuschälen. Dabei wird die EMPA nicht nur die bisherigen Arbeitsgebiete ausbauen, sondern auch neue Aufgabenbereiche in Angriff nehmen müssen. Es zeichnen sich solche neuen Aufgaben als technische, neutrale Vermittler zwischen Interessengruppen ab. Dies führt auch zu einer vermehrten Zusammenarbeit in der Vertikalen einer Industrie-gruppierung. Der immer dringender werdende Schutz der Umwelt und der einzelnen Person wirken sich auch stark auf die Materialwissenschaften aus und werden in Zukunft vermehrt neben die reinen Produktivitätsfragen treten. Einen wesentlich breiteren Rahmen soll daher der wissenschaftlichen Forschung eingeräumt werden. Hierzu benötigt die EMPA das moderne Ausrüstungsmaterial, Maschinen und Apparate, um so die Industrie mit neuen Erkenntnissen und Impulsen zu befruchten. Konkrete Fragen wurden an die Industrievertreter gestellt, wozu zahlreiche Votanten Stellung bezogen. Daß vermehrt wissenschaftlich gearbeitet werden muß, wurde allgemein anerkannt. Die Zusammenarbeit und die Information sind nach Kräften zu fördern.

Im Anschluß folgte ein Fachreferat von W. R. THALMANN, Sektionschef der Abteilung Papiere, graphische Erzeugnisse, Verpackungen, über Fallversuche und Schockabsorption. Der Referent zeigte, daß der Fallversuch eine Methode darstellt, um Verpackungen zu prüfen, die u. a. für den Transport gefährlicher Güter bestimmt sind und unter Umständen über längere Zeitperioden unterwegs sein können. Die EMPA hat neue Prüfmethode und Apparate für den freien Fall entwickelt. Saubere Prüfmethode bieten heute allein Gewähr dafür, daß ein Produkt richtig beurteilt wird. Der freie Fall wird an der EMPA mit einer besondere Phototechnik kontrolliert. Wissenschaftliche Untersuchungen helfen praxisgerechte und doch einem Sicherheitsbedürfnis angepaßte Anforderungen festzulegen.

An das Referat schlossen sich Demonstrationen dieser Prüfverfahren an. Für Interessenten war am frühen Nachmittag ein «Tag der offenen Türe», wo Gelegenheit geboten wurde, sich die verschiedenen Prüfmethode nach freier Wahl in den einzelnen Abteilungen zu besichtigen.

## Chronik

### Ehrungen

Die Universität Chicago hat Dr. ALBERT ESCHENMOSER, Professor für organische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich, den Titel eines Ehrendoktors der Wissenschaften (Honorary Doctor of Science) verliehen. Professor ESCHENMOSER hat sich besonders um die Entwicklung neuer synthetischer Methoden und um die Synthese komplizierter, biologisch wirksamer Naturstoffe verdient gemacht.

Die Belgische Chemische Gesellschaft verlieh Prof. Dr. ANDRÉ DREIDING, Universität Zürich, die Jean-Servais-Stas-Medaille.

Universität Genf. Prof. Dr. KURT SCHAFFNER wurde auf den 1. Oktober 1971 zum ordentlichen Professor für organische Chemie gewählt. – ERWIN PARTHE wurde zum Ordinarius für strukturelle Kristallographie ernannt. – Als außerordentliche Professoren wurden gewählt CONSTANTIN PIRON für theoretische Physik und ARMAND BUCHS für physikalische Chemie. – RICHARD MOSKALYK wurde für das Wintersemester 1971/72 als Gastprofessor an die pharmazeutische Abteilung der naturwissenschaftlichen Fakultät eingeladen. – Es wurden zu

Assistenzprofessoren ernannt: MINAS MARCANTONATOS für anorganische und analytische Chemie; JEFFREY MILLER für Molekularbiologie; OYSTEIN FISCHER für Festkörperphysik.

*Universität Lausanne.* Dr. CLAUDE BRON wurde zum Assistenzprofessor für Biochemie an der medizinischen Fakultät gewählt.

*Universität Zürich.* Als Ordinarius für Operations Research und als Direktor des Instituts für Operations Research wurde Prof. Dr. PETER KALL gewählt. – Dr. WOLFGANG JAUS hat sich für das Gebiet der theoretischen Physik habilitiert.

*Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne.* Der Bundesrat wählte Dr. WILFRIED OTTO KURZ als außerordentlichen Professor für allgemeine Metallurgie und Dr. ROLAND FIVAZ als außerordentlichen Professor für angewandte Physik.

*Amt für Umweltschutz.* Der Bundesrat hat den bisherigen Leiter des Eidgenössischen Amtes für Gewässerschutz, FRIEDRICH BALDINGER, dipl. Ing. ETH, zum Direktor und seinen

Stellvertreter, Dr. sc. techn. RODOLFO PEDROLI, zum stellvertretenden Direktor des neu geschaffenen Amtes für Umweltschutz gewählt.

*Schweizerische Vereinigung für Atomenergie.* Zum Nachfolger von E. JUNOD wählte die Generalversammlung der SVA Dr. MAX F. AEBI, Direktor der Sandoz AG, Basel, als neuen Vertreter der Chemie in den Vorstand.

*Sandoz AG.* Für den wegen Pensionierung aus der aktiven Geschäftsleitung ausscheidenden Dr. iur. MAX BRUNNER übernimmt ab 1. Juli 1971 Dr. iur. HANSRUDOLF GYGAX die Leitung der Rechtsabteilung der Firma.

† *Sir Lawrence Bragg.* Der britische Physiker und Nobelpreisträger Sir LAWRENCE BRAGG ist im Alter von 81 Jahren gestorben. Er hat den Nobelpreis mit 25 Jahren zusammen mit seinem Vater, Sir WILLIAM BRAGG, für seine Forschungen auf dem Gebiet der Röntgenstrahlen und der Struktur der Kristalle erhalten.

## Informationen

*Ipharmex 71.* Der Schweizerische Apotheker-Verein (SAV) führt in Zusammenarbeit mit der Schweizer Mustermesse in Basel vom 1. bis 5. Oktober 1971 die 4. Internationale Apotheker-Fachmesse, Ipharmex 71, durch. Der gleichzeitig stattfindende Kongress steht unter dem Hauptthema *Die Sicherheit des Kranken*. Unter verschiedensten Aspekten wird dabei der Weg der Medikamente vom Hersteller über die Verteiler bis zum Verbraucher beleuchtet und im besonderen die Frage näher untersucht, inwieweit die Heilmittel, ihre Fabrikation, Verteilung, Dosierung usw. die Sicherheit und das Wohlergehen des Kranken tangieren. Spezielle Referate sind der Medikamentenversorgung der Bevölkerung im Katastrophenfall sowie der Selbstmedikation gewidmet. In diesem Zusammenhang wird auch der komplexe Problembereich des Drogenmißbrauchs zur Sprache kommen. Während der ganzen Dauer der Fachmesse findet ferner eine Sonderschau «Rauschgift» mit Filmen und Tonbildschau statt.

*Internationales Symposium «Thermische Stofftrennung».* Dieses Symposium wird am 2./3. September 1971 in Dresden durchgeführt und behandelt die Hauptthemen: Stofftrennprozesse und Prozeßführung; Stofftrennapparate und ihre Arbeitsweise; Thermisch-ökonomische Bewertung von Stofftrennprozessen. Interessenten erhalten Auskunft bei der Kammer der Technik, FV Chemische Technik, Clara-Zetkin-Straße 115–117, 108 Berlin.

*Israel Chemistry Week.* Vom 17. bis 21. Oktober 1971 findet in Tel-Aviv die erste «Israel Chemistry Week» statt. In ihrem Rahmen werden folgende Veranstaltungen durchgeführt: Eine Ausstellung der israelischen Chemischen Industrie und Forschung; ein technologisches Symposium; eine internationale Aussprache über die Chemische Industrie; die Jahresversammlung der Israel Chemical Society. Diese «Israel Chemistry Week» dient hauptsächlich dem Zweck, Fachleute aus dem Ausland mit dem Potential der israelischen chemischen Industrie und deren Forschung näher bekanntzumachen. Auskunft erteilt The Organizing Committee, Israel Chemistry Week, P.O. Box 16271, Tel-Aviv (Israel), oder Konsul S. LANDAU, Consulat Général d'Israel, Schaffhauserstraße 15, 8006 Zürich, Tel. 051 60 37 55/56.

1. *IUPAC-Konferenz über physikalische organische Chemie.* Unter dem Patronat der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie und der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft findet vom 3. bis 8. September 1972 in Crans-sur-Sierre eine erste Konferenz über physikalische organische Chemie statt. Als Hauptthemen sind vorgesehen: 1. New methods for the elucidation of the structure of unstable intermediates, including biradicals. 2. Solvent/solute interactions. 3. Reaction

mechanisms of organometallic compounds. Das erste Zirkular mit Unterlagen für eine provisorische Anmeldung ist erschienen. Auskunft erteilt Prof. Dr. H. ZOLLINGER, Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH, Universitätstraße 6, 8006 Zürich.

*Systemforschung und Zukunftsforschung.* Mit dem Thema «Systemforschung und Zukunftsforschung» befaßt sich die neue Nummer der *Inrescor-Information* (Chimia 24 [1970] 313). Die Inrescor, Aktiengesellschaft für industrielle Forschung und Strahlenschutz, Schwerzenbach/Zürich, orientiert mit Nummer 6 ihres Mitteilungsblattes über ihr neustes Arbeitsgebiet, das heute für alle Industriezweige wie auch für staatliche Institutionen von großer Aktualität ist. Interessierte Firmen erhalten die *Inrescor-Informationen* kostenlos zugestellt.

*IUPAC Information Bulletin.* Die Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie (IUPAC) gibt als Beilage zu ihrem *Information Bulletin* eine neue Serie heraus mit dem Titel *Technical Reports*. Bisher sind 3 Nummern erschienen. Nummer 1: «Collaborative Study of a Method for Determination of Concentration and Purity of Aflatoxin Standards and Use of the Method for Measuring Stability of Standards.» – Nummer 2: «Minimum Specification for Seven Extraction Solvents used in Food Processing.» – Nummer 3: «World Wide Survey of Fermentation Industries, 1967.» Wie die seit 1969 erscheinenden *Appendices on Tentative Nomenclature, Symbols, Units and Standards*, erhalten Abonnenten des *IUPAC Information Bulletin*s auch die *Technical Reports* kostenlos zugestellt. Interessenten für ein Abonnement des *IUPAC Information Bulletin*, das jährlich nur £ 1.00 (oder \$ 2.50) kostet, können sich an die folgende Adresse wenden: IUPAC Secretariat, Bank Court Chambers, 2–3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford OX4 3YF (United Kingdom).

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neues Mitglied

Dr. Paul Göldi, dipl. Ing. Chem. ETH, In Großwiesen 37, 8044 Gockhausen

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

## Preis des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Der Preis im Betrag von 4000 Franken wird anlässlich der Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes 1972 für eine hervorragende Arbeit auf dem Gebiete der

### Physikalisch-organischen Chemie

verliehen. Es werden persönliche Bewerbungen wie auch Vorschläge von Drittpersonen berücksichtigt, die bis spätestens 30. September 1971 zusammen mit den entsprechenden veröffentlichten oder unveröffentlichten Arbeiten in zweifacher Ausführung an den Vorsitzenden der begutachtenden Kommission, Prof. Dr. W. SIMON, Eidgenössische Technische Hochschule, Laboratorium für Organische Chemie, Universitätstraße 6/8, 8006 Zürich, eingereicht werden. 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. Auskünfte erteilt der Vorsitzende der begutachtenden Kommission.

## Wirtschaft

### Schweizerische chemische Industrie

#### Export/Import

Die schweizerische Chemische Industrie hatte im Monat Mai 1971, verglichen mit Mai des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

| Warenbezeichnung                                                                                                                                                                                   | Kapitel | Export        |                         |               |                         | Import        |                         |               |                         |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------|-------------------------|---------------|-------------------------|---------------|-------------------------|---------------|-------------------------|
|                                                                                                                                                                                                    |         | Mai 1971      | Total Jan. bis Mai 1971 | Mai 1970      | Total Jan. bis Mai 1970 | Mai 1971      | Total Jan. bis Mai 1971 | Mai 1970      | Total Jan. bis Mai 1970 |
| Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen                                   | 28      | 5660          | 30199                   | 5122          | 26578                   | 23015         | 116204                  | 21151         | 105317                  |
| Organische chemische Erzeugnisse                                                                                                                                                                   | 29      | 160990        | 769909                  | 118176        | 700548                  | 87254         | 489039                  | 89667         | 443877                  |
| Pharmazeutische Erzeugnisse                                                                                                                                                                        | 30      | 78398         | 392826                  | 63838         | 353705                  | 17049         | 86679                   | 15372         | 82062                   |
| Chemische Düngemittel                                                                                                                                                                              | 31a     | 64            | 382                     | 13            | 104                     | 4687          | 22839                   | 5500          | 22773                   |
| Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitten; Tinten                                                                   | 32      | 92005         | 455596                  | 68709         | 383685                  | 19794         | 98175                   | 19057         | 92166                   |
| Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel                                                                                                                      | 33      | 20002         | 92040                   | 16831         | 88973                   | 8476          | 46870                   | 8977          | 51095                   |
| Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs | 34      | 8957          | 46356                   | 8239          | 46377                   | 6639          | 33763                   | 5922          | 31698                   |
| Eiweiß-Stoffe und Klebstoffe                                                                                                                                                                       | 35      | 1181          | 4812                    | 1369          | 4782                    | 2820          | 13419                   | 2176          | 12003                   |
| Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen, leicht entzündliche Stoffe                                                                                       | 36b     | 437           | 2358                    | 286           | 3665                    | 809           | 3270                    | 547           | 2460                    |
| Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke                                                                                                                                                   | 37c     | 90            | 513                     | 103           | 579                     | 868           | 3996                    | 784           | 4342                    |
| Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie                                                                                                                                                  | 38      | 34126         | 203166                  | 48845         | 216808                  | 15025         | 74502                   | 15408         | 77833                   |
| Kunststoffe, Celluloseäther und -ester                                                                                                                                                             | 39d     | 23384         | 190095                  | 21730         | 112145                  | 46471         | 231931                  | 43104         | 236837                  |
| Diverse Chemikalien und Rohstoffe, gemäß Erläuterung                                                                                                                                               | div.e   | 5584          | 26385                   | 5396          | 26603                   | 20027         | 99938                   | 15572         | 89050                   |
| <b>Total</b>                                                                                                                                                                                       |         | <b>430878</b> | <b>2214637</b>          | <b>358657</b> | <b>1964552</b>          | <b>252934</b> | <b>1320625</b>          | <b>243237</b> | <b>1251513</b>          |
| <b>Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr in %:</b>                                                                                                                                                     |         | <b>+ 20,1</b> | <b>+ 12,7</b>           | <b>+ 9,6</b>  | <b>+ 13,1</b>           | <b>+ 4,0</b>  | <b>+ 5,5</b>            | <b>+ 12,6</b> | <b>+ 23,5</b>           |

*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 Mai 1971, kumulativ für Januar bis Mai 1971, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

| Warengruppen                                         | Mai 1971         | Anteil in % der Gesamtausfuhr | Total Jan. bis Mai 1971 | Mai 1970         | Anteil in % der Gesamtausfuhr | Total Jan. bis Mai 1970 |
|------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 442 006          | 23,6                          | 2 188 112               | 380 899          | 22,2                          | 1 931 858               |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 118 901          | 6,3                           | 571 336                 | 109 374          | 6,4                           | 518 974                 |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 86 660           | 4,6                           | 413 042                 | 74 990           | 4,4                           | 375 172                 |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 16 071           | 0,8                           | 79 642                  | 10 688           | 0,6                           | 69 543                  |
| Diverse Metalle                                      | 108 616          | 5,8                           | 538 584                 | 117 465          | 6,9                           | 562 293                 |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 55 700           | 3,0                           | 256 769                 | 59 213           | 3,5                           | 276 289                 |
| Uhren                                                | 207 445          | 11,0                          | 998 980                 | 217 289          | 12,7                          | 980 867                 |
| <b>Chemische Erzeugnisse</b>                         | <b>430 878</b>   | <b>23,0</b>                   | <b>2 214 637</b>        | <b>358 657</b>   | <b>20,9</b>                   | <b>1 964 552</b>        |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 153 278          | 8,2                           | 832 022                 | 140 986          | 8,2                           | 779 767                 |
| Übrige Warengruppen                                  | 256 848          | 13,7                          | 1 253 562               | 242 454          | 14,2                          | 1 203 708               |
| <b>Total</b>                                         | <b>1 876 403</b> | <b>100,0</b>                  | <b>9 346 686</b>        | <b>1 712 015</b> | <b>100,0</b>                  | <b>8 663 023</b>        |
| Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):            | + 9,6            |                               | ÷ 7,9                   | + 5,7            |                               | ÷ 11,9                  |

**Schweizerische Gesamteinfuhr**

| Warengruppen                                         | Mai 1971         | Anteil in % der Gesamteinfuhr | Total Jan. bis Mai 1971 | Mai 1970         | Anteil in % der Gesamteinfuhr | Total Jan. bis Mai 1970 |
|------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------|------------------|-------------------------------|-------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 281 848          | 11,2                          | 1 407 570               | 229 467          | 10,7                          | 1 255 443               |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 115 464          | 4,6                           | 627 531                 | 116 477          | 5,4                           | 601 194                 |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 59 772           | 2,4                           | 297 370                 | 55 307           | 2,6                           | 258 053                 |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 428 233          | 17,0                          | 1 441 695               | 224 022          | 10,5                          | 1 105 112               |
| Diverse Metalle                                      | 252 331          | 10,0                          | 1 358 675               | 305 215          | 14,2                          | 1 588 788               |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 66 582           | 2,6                           | 326 496                 | 54 471           | 2,5                           | 352 418                 |
| Uhren                                                | 16 922           | 0,7                           | 82 359                  | 15 317           | 0,7                           | 69 091                  |
| <b>Chemische Erzeugnisse</b>                         | <b>252 934</b>   | <b>10,0</b>                   | <b>1 320 625</b>        | <b>243 237</b>   | <b>11,3</b>                   | <b>1 251 513</b>        |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 185 500          | 7,3                           | 1 069 804               | 159 663          | 7,5                           | 1 005 021               |
| Übrige Warengruppen                                  | 861 290          | 34,2                          | 4 217 357               | 742 049          | 34,6                          | 3 680 505               |
| <b>Total</b>                                         | <b>2 520 876</b> | <b>100,0</b>                  | <b>12 149 482</b>       | <b>2 145 225</b> | <b>100,0</b>                  | <b>11 167 138</b>       |
| Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):            | + 17,5           |                               | + 8,8                   | + 17,0           |                               | + 28,6                  |

**Australien.** Die Werbung für den freien Verkauf von Kosmetika, wie Hautcreme, Seife und Haarwaschmittel, die bestimmte Chemikalien enthalten (z.B. Pentachlor und Tetrachlorosilylanilid) wurde vom australischen Gesundheitsministerium verboten. Diese Maßnahme hat auch für den Import von Kosmetika eine große Bedeutung. Gleichzeitig wird der Regierung ein Gesuch für ein Verkaufsverbot für die entsprechenden Waren unterbreitet. Mit einem Totalverkaufsverbot ist wegen der Bedeutung dieser Chemikalien für die Industrie, die Landwirtschaft und die Tierheilkunde nicht zu rechnen.

**Ecuador.** Durch den ecuadorianischen Staatspräsidenten wurde mit einem neuen Dekret vom 20. April 1971 die Einführung der Brüsseler Zollnomenklatur mit Wirkung vom 26. April verfügt. Das Dekret enthält die Einführung von Importkontingenten, für Luxusgüter, Änderungen der Zollsätze sowie die Möglichkeit, Einfuhren aus Ländern zu beschränken, mit denen Ecuador eine passive Handelsbilanz hat oder die ihrerseits die Einfuhr ecuadorianischer Produkte einschränken.

**Griechenland.** Das Ministerium für Sozialdienste hat den Beschluß gefaßt, daß die Einfuhr von Medikamenten nach Griechenland in Zukunft in dringenden Fällen erlaubt ist, vorausgesetzt, daß das Medikament keine Substanzen enthält, deren freie Verbreitung in Griechenland durch entsprechende Bestimmungen eingeschränkt sind.

**Nigeria.** Die Central Bank of Nigeria hat für die Zuteilung und den Transfer von Devisen neue Bestimmungen erlassen. Diese gelten u.a. für folgende Produkte: Kindernahrung, Drogen und Pharmazeutika, Düngemittel und Chemikalien für die Landwirtschaft sowie wichtige Rohstoffe für die Industrie. Die Devisenzuteilung erfolgt 90 Tage nach Verzollung der Ware. Der Antrag auf Devisentransfer muß innerhalb von 30 Tagen

nach Ankunft der Ware bei der Zentralbank vorliegen. Die Zinsen sind getrennt und deutlich von den cif-Preisen auf den Handelsrechnungen aufzuführen.

**Senegal.** Jede Einfuhr von Medikamenten in Päckchen und Paketen muß vorher vom senegalesischen Staatsminister für Gesundheit bewilligt werden. Dies teilt die Postverwaltung von Senegal mit. Sendungen, für die eine solche Genehmigung nicht vorliegt, werden zu Lasten des Absenders wieder zurückgeschickt.

**Singapur.** Für die Abfertigung von bestimmten Importen haben die Einfuhrbehörden von Singapur neue Vorschriften erlassen. Danach müssen die Importpapiere für Haarfärbemittel und Giftstoffe von der Gesundheitsbehörde bestätigt werden, bevor sie von der Einfuhrbehörde zur Bearbeitung kommen. Auf den Einfuhrpapieren von Pharmazeutika und Chemikalien müssen in Zukunft die exakten wissenschaftlichen Formeln vermerkt sein.

**Tunesien.** Mit einer Verordnung vom 19. September 1970 hat die Regierung von Tunesien den Einfuhrzoll für verschiedene stickstoffhaltige Düngemittel ausgesetzt. Es handelt sich dabei u.a. um folgende Warenpositionen: Ammoniumchlorid (ZT-Nr. 28.30); Natrium- und Calciumnitrat mit einem Stickstoffgehalt von jeweils über 16% (ZT-Nr. 28.39); Cyanamide und Calciumcyanamide mit einem Stickstoffgehalt von über 25% (ZT-Nr. 28.25); Harnstoff mit einem Stickstoffgehalt von mehr als 45 Gewichtsprozent in trockenem Zustand (ZT-Nr. 29.25) sowie mineralische oder chemische Stickstoffdüngemittel (ZT-Nr. 31.02).

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Bücherbesprechungen

*Classical Thermodynamics.* Von A. MÜNSTER. XIV + 387 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, London/New York 1970. Gebunden 120 s. – Das Buch ist eine Übersetzung des gleichnamigen deutschen Werks und beruht auf einer langjährigen Vorlesung des Verfassers an der Universität Frankfurt. Seinem Titel gemäß behandelt es die klassische Thermodynamik, unter Ausschluß der statistischen und der irreversiblen Thermodynamik. – Im ersten Kapitel werden die beiden Hauptsätze erläutert. Sie werden einerseits in der üblichen Weise eingeführt, andererseits gelangt die strengere Methode von CARATHÉODORY recht ausführlich zur Anwendung. Im 2. und 3. Kapitel werden die Gleichgewichtsbedingungen formuliert; ferner wird der mathematische Formalismus der Thermodynamik entwickelt und die Bedeutung der Grundgleichungen analysiert. Ein weiteres Kapitel ist den Stabilitätsbedingungen gewidmet. – Nachdem in den ersten Abschnitten die Struktur der thermodynamischen Methodik erörtert worden ist, werden in den übrigen Teilen der Monographie die Grundgesetze sowie die Gleichgewichts- und Stabilitätsbedingungen sehr allgemein angewendet. Das Buch illustriert vorzüglich die äußerst breite Anwendbarkeit der Thermodynamik. Die wichtigsten Abschnitte haben zum Gegenstand: die Phasengleichgewichte, die kritischen Erscheinungen und die Phasenumwandlungen höherer Ordnung, die chemischen Gleichgewichte, spezielle Aspekte der Thermodynamik der Festkörper, Systeme mit elektrischen, magnetischen, Schwere- (bzw. Zentrifugal-) feldern, elektrochemische Systeme. – Ein charakteristisches Merkmal der Thermodynamik ist es, daß das mathematische Instrumentarium relativ einfach, die Grundbegriffe jedoch sehr abstrakt sind, so daß ihre Assimilation oft Schwierigkeiten bereitet. Die Vermittlung des Stoffes stellt somit ein Dilemma. Es ist möglich, durch Heranziehen gewisser Analogien die Thermodynamik viel anschaulicher zu machen. Im Prinzip kann man dies neben einer mathematisch strengen, formalistischen Art der Betrachtung tun. Die Darstellung wird dann jedoch heterogen. Die Lehrbücher, obschon sie manchmal einen mittleren Weg einschlagen, kombinieren denn auch kaum je in größerem Umfang beide Möglichkeiten. Das vorliegende Werk macht an die Anschaulichkeit nur wenig Konzessionen. Dies gestattet jedoch dem Autor, in konzentrierter Weise die formale Struktur der Thermodynamik und eine strenge, zuverlässige Methodik zu vermitteln. Das gewählte Vorgehen ist vom Standpunkt der Allgemeinheit und Sicherheit in der Anwendung von erheblichem Vorteil. – Der Leser, dem die abstrakte Denkweise nicht zu viel Mühe bereitet, wird das Werk ohne Schwierigkeiten bewältigen und sich damit ein ausgezeichnetes Instrument zur sinnvollen Lösung einer Fülle von Problemen erwerben. Im Anhang finden sich zahlreiche Aufgabenstellungen, die den Text ergänzen und die Einsicht in den Stoff erleichtern. Das Buch ist eine wertvolle Bereicherung der vorhandenen Literatur über die klassische Thermodynamik. N. Ibl

*The Chemistry of the Cyano Group*, herausgegeben von S. PATAI. The Chemistry of Functional Groups, von Z. RAPPOPORT. XV + 1044 Seiten. Verlag Interscience Publishers, New York/London 1970. Gebunden 320 s. – Die Serie *The Chemistry of Functional Groups*, welche von S. PATAI (Hebrew University, Jerusalem) herausgegeben wird, hat sich gut eingeführt. Der Band über die Cyanogruppe wird allen, welche sich mit Nitrilen beschäftigen, nützlich sein. In 13 Kapiteln werden die folgenden Aspekte behandelt: Elektronische Strukturen (E. CLEMENTI), Einführung von Cyanogruppen in organische Moleküle (K. FRIEDRICH und K. WALLENFELS), Basizität, Wasserstoffbrücken- und Komplexbildung (J. GRUNDNES und P. KLABOE), analytische Bestimmungsmethoden (D. J. CURRAN und S. SIDGIA), elektronische Effekte (W. A. SHEPPARD), Reaktivität von Nitrilen (F. C. SCHAEFER), Reduktion der Cyanogruppe (M. RABINOWITZ), Bildung von Heterozyklen aus Cyanogruppen (A. I. MEYERS und J. C. CIRCAR), Cyanocarbon- und Polycyanoverbindungen (E. SIGANEK, W. J. LINN und O. W. WEBSTER), Molekularkomplexe von Polycyanoverbindungen (L. R. MELBY), Radikale (H. D. HARTZLER), biologische Bedeutung (J. P. FERRIS) und Synthesen von markierten Cyaniden (L. BICHAT). Zu den umfangreichen Kapiteln wären einige Kommentare zu machen, die jedoch den Rahmen dieser Besprechung sprengen würden. Das Buch hat die bekannten Vor- und Nachteile von Vielautoren-Büchern; so ist beispielsweise das Kapitel von CLEMENTI eine sehr gute Einführung in die von diesem Autor gepflegten *Ab-initio*-Methoden; es ist jedoch bezeichnend, daß er erst auf der letzten Seite seines Kapitels wirklich auf die Cyanogruppe in komplexeren organischen Verbindungen eingeht. Ein ausgezeichnetes Beispiel für eine kurze Zusammenfassung theoretischer Aspekte, wie sie für den präparativ arbeitenden Organiker nützlich (und

verständlich) sind, geben GRUNDNES und KLABOE auf den ersten zwei Seiten ihres Kapitels. Gesamthaft gesehen ist es dem Herausgeber dieses Bandes in PATAIs Reihe (Z. Rappoport) gelungen, eine Gruppe von kompetenten Autoren für diesen Band zu vereinigen.

H. Zollinger

*Organic Reactions*, Vol. 18. Herausgegeben von W. G. DAUBEN, VII + 475 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden £ 9.35. – Der Band enthält folgende Beiträge über präparativ wichtige Methoden: Margaret J. JORCEONSON (University of California, Berkeley, †), Preparation of Ketones from the Reaction of Organolithium Reagents with Carboxylic Acids, 97 Seiten; W. E. TRUCE, E. M. KREIDER und W. W. BRAND (Purdue University, Indiana), The Smiles and related Rearrangements of Aromatic Systems, 116 Seiten; V. DAVE und E. W. WARNHOFF (University of Western Ontario, Canada), The Reaction of Diazoacetic Ester with Alkenes, Alkynes, Heterocyclic and Aromatic Compounds, 184 Seiten; S. H. PRINE (California State College, Los Angeles), The Base-Promoted Rearrangements of Quaternary Ammonium Salts, 61 Seiten. In allen Kapiteln wird wie üblich eine enzyklopädische Behandlung des Stoffes angestrebt, mit ausführlicher Diskussion des Anwendungsbereiches, experimentellen Beispielen und großen tabellarischen Zusammenstellungen der aufgefundenen Reaktionen. Der hohe Standard der früheren Bände konnte beibehalten werden. C. H. Eugster

*Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques.* Par J. R. DYER. Traduit de l'américain par R. DAUDIN. VI + 154 pages. Collection: Fondements de la chimie moderne, Vol. 3. Dunod, Paris 1970. Broché F 31,90. – La chimie organique ne peut plus se passer des techniques de spectroscopie électronique, infrarouge et de résonance magnétique nucléaire. Pour pouvoir analyser et interpréter les spectres d'absorption, le chimiste doit connaître certains phénomènes physiques de base liés à l'interaction énergie-matière. L'information contenue dans un spectre concerne la structure détaillée des multiples arrangements atomiques, dont l'ensemble constitue la molécule. Ces éléments de structure se retrouvent dans tous les composés organiques. C'est pourquoi il est indispensable au chimiste de disposer de tables de corrélation dûment commentées qui rassemblent leurs caractéristiques spectrales. L'avantage du présent ouvrage est d'éviter de noyer les données spectrales dans de nombreuses pages de considérations théoriques. – Chacun des trois chapitres rappelle d'abord brièvement quelques notions théoriques (excitation électronique et relation avec l'énergie mise en jeu; modes de vibration moléculaires, relation entre la fréquence de résonance, le type de liaison et les masses excitées; propriétés magnétiques des noyaux, couplage spin-spin, facteurs qui influencent le déplacement chimique). Une courte description des techniques de mesure précède la présentation détaillée des paramètres spectraux. Un commentaire rappelle brièvement l'ensemble des éléments que le chimiste doit considérer pour interpréter le spectre. – Chaque chapitre se termine par une série de problèmes judicieusement sélectionnés et par une liste des références bibliographiques les plus importantes. Il serait souhaitable d'adapter le prix de cet ouvrage de manière à le mettre à la portée de chaque étudiant. H. Moll

*Chemie der Metall-Olefin-Komplexe.* Von P. HEIMBACH und R. TRAUNMÜLLER. Chemische Taschenbücher, Band 10, herausgegeben von W. FOERST und H. GRÜNEWALD. X + 180 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1971. Broschiert DM 20,-. – The authors have made an excellent job of condensing a wealth of information into relatively few pages. The text is divided into two major sections. The first starts with a brief survey of the theories concerning the bonding in olefin-metal complexes. This is followed by a discussion of the preparation of metal-alkyls and -hydrides; metal-olefin, -allyl and -1,3-diene complexes. The section finishes with thirty pages devoted to the nature of, and the factors influencing the bonding in olefin- and allyl-metal species. The second part, «catalytic processes», starts with the stabilities and reactions of alkyl- and allyl- and olefin-metal complexes. Particular reference is made to  $\beta$ -metal hydride elimination and the role of metal hydrides and allyl-metal species in catalytic processes. This is followed by an account of the reactions of butadiene (either alone or in the presence of an olefin or acetylene) on iron, cobalt and nickel catalysts. The section finishes with a discussion of «stereo-electronic control» in nickel catalyzed reactions. – The whole book is very well conceived and the examples chosen to illustrate the preparation and reactions of the various organometallic species all have a direct bearing on the overall theme of catalytic activity. However, as the authors point out, the scope of the book is restricted.



Thus the major emphasis is on organo-aluminium, -boron and -nickel compounds. Though this is understandable in such a short text, it does, however, make the title of the book somewhat misleading. The text is well documented, though some 10% of the references concern results which are either unpublished or contained in theses. — This present addition to the *Chemische Taschenbücher* is to be recommended to chemists interested in organometallic catalysis. R. P. A. Sneed

*Photometric Organic Analysis*. Basic Principles with Applications, Part 1. Von E. SAWICKI. Chemical Analysis. Herausgegeben von P. J. ELVING und I. M. KOLTHOFF, Vol. 31. XV + 679 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 15.25. — Das vorliegende Werk diskutiert die verschiedenen Einflüsse von Struktur und Umgebung auf Lage und Intensität der Lichtabsorption organischer Verbindungen im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich. Dabei ist eine ausgesprochen praktisch bzw. semi-empirische, weitgehend mathematikfreie Darstellungsweise gewählt worden, die besonders auf die Bedürfnisse der Spurenanalytik und der Biochemie ausgerichtet ist. Besonders nützlich dürfte die außerordentlich umfangreiche Datensammlung sein, obwohl das verwendete Ordnungsprinzip (Typus der Resonanzstruktur) das Auffinden der Daten zu einer gegebenen Verbindung gelegentlich zu einer Denksportaufgabe macht. Das Buch darf allen auf dem Gebiet der Photometrie tätigen Analysenlabors als Handbuch empfohlen werden. J. T. Clerc

*Protein Sequence Determination*. A sourcebook of Methods and Techniques. Edité par S. B. NEEDLEMAN. Molekularbiologie, Biochemie und Biophysik, Vol. 8, édité par A. KLEINZELLER, G. F. SPRINGER et H. G. WITTMANN. XXI + 345 pages. Verlag Springer, Berlin/Heidelberg/New York 1970. Relié DM 84,—. — Les études consacrées à l'établissement de la structure chimique des protéines ont permis à de nombreuses disciplines, comme la génétique, la physiologie, l'immunologie, la cristallographie, d'effectuer d'importants progrès. Bien que ce genre d'études subit à l'heure actuelle une certaine désaffection due précisément à la difficulté et à la complexité de cette recherche, il faut constater que les études sur l'évolution ou l'étude détaillée (même cinétique) d'un enzyme, passent, qu'on le veuille ou non, par des études de séquence. Dans ce contexte l'actualité du sujet auquel est consacré le livre édité par S. B. NEEDLEMAN demeure très grande. — La méthode classique de détermination de la structure d'une protéine, préalablement purifiée, comprend les dix étapes suivantes : 1. Détermination quantitative de la composition en acides aminés. 2. Détermination du poids moléculaire. 3. Détermination des acides aminés et séquences N-terminales. 4. Détermination des acides aminés et séquences C-terminales. 5. Séparation des chaînes, si nécessaire. 6. Coupure d'une chaîne par des méthodes spécifiques. 7. Séparation des fragments (peptides). 8. Détermination de la séquence des fragments purifiés. 9. Reconstruction de la molécule initiale à partir des divers fragments étudiés. 10. Détermination des ponts disulfures, si nécessaire. Cette énumération permet de mieux saisir l'intérêt des différentes parties du livre (345 pages; 1185 références bibliographiques). Après un chapitre consacré à la caractérisation physique d'une molécule protéique, on entre dans le vif du sujet. La caractérisation et le dosage des acides aminés (Autoanalyseur, chromatographie en phase gazeuse) ainsi que l'identification qualitative et quantitative de certains groupements (SH-) ou acides aminés particuliers (Trp, Cys, His, etc.) font l'objet d'études détaillées. La détermination des séquences est plus particulièrement abordée dans les chapitres traitant des acides aminés N- et C-terminaux, des coupures spécifiques des chaînes peptidiques, de la séparation des fragments obtenus et de l'établissement de la structure primaire de ces fragments. Une dernière partie montre enfin comment on arrive à reconstruire la molécule initiale à partir des divers fragments étudiés (notamment peptides tryptiques et chymotryptiques). En guise de conclusion, car cela est un peu en dehors du sujet, un chapitre fait le point sur les possibilités actuelles relatives à la synthèse des peptides. — Les différents auteurs qui ont contribué à cet ouvrage — qui traite plutôt l'aspect pratique que l'aspect théorique des différents problèmes — ont été choisis avec soin en fonction de leur compétence et de leur expérience. Citons parmi eux les Drs. VAN HOLDE (chimie physique), K. NARITA (acides aminés terminaux), E. SCOFFONE (acides aminés particuliers), GISH (synthèses) et surtout P. EDMAN. Sa méthode, «son» Sequencer, ouvre une nouvelle ère dans l'étude des protéines et laisse entrevoir de remarquables progrès. — Il ne faut cependant pas passer sous silence plusieurs critiques qui viennent à l'esprit en lisant ce livre. L'ordre des chapitres est discutable: la détermination quantitative des acides aminés devrait être traitée avant la détermination des acides aminés N- et C-terminaux. Il est dommage que l'identification des PTH-acides aminés par chromatographie en phase gazeuse, méthode de plus en plus utilisée, soit passée sous silence. La détermination

des ponts disulfures n'est également pas discutée. Enfin une autre méthode d'avenir dans le domaine de la détermination des structures, la spectrométrie de masse, aurait mérité d'avoir un paragraphe dans l'un ou l'autre des chapitres. — Ces critiques ne doivent cependant pas faire oublier que ce livre comble, dans une certaine mesure, une lacune dans le domaine considéré et grâce à ses exemples et à ses «recettes» rendra service à tous ceux qui devant un problème de structure se posent la question: «Comment faut-il procéder?» P. Jollès

*«Organometallic reactions»* Vol. I. Herausgegeben von E. I. BECKER und M. TSUTSUI. VIII + 389 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden £ 3.50. — Das außerordentlich starke Anwachsen der einzelnen Literaturbeiträge auf dem vielschichtigen Gebiete der organometallischen Chemie bringt naturgemäß auch ein ständig steigendes Maß an Serienveröffentlichungen mit sich, wobei von kompetenter Seite verfaßte zusammenfassende Beiträge sicherlich sehr nützlich sind, wenn sie vielleicht auch nur beschränkt einem echten Bedürfnis entsprechen. In dieser neuen Serie sollen, der Absicht der Herausgeber entsprechend, hauptsächlich die präparativen Belange und wichtigsten Reaktionen ausgewählter organometallischer Verbindungen behandelt werden. Im vorliegenden ersten Band befaßt sich L. G. MAKAROVA in einem ersten Teil (der zweite folgt in Band 2) von 230 Seiten in einer außerordentlich umfassenden Arbeit mit den Darstellungen und Reaktionen von organischen Quecksilberverbindungen. Die durch Unterteilung in voneinander unabhängige Kapitel gut gegliederte Arbeit ist als zusammenfassende Informationsquelle für Quecksilberverbindungen, nicht zuletzt wegen des umfangreichen Tabellenmaterials, sehr nützlich. Eine unabhängige Veröffentlichung in Buchform wäre dem Ausmaße dieses Beitrages (Teil 1 und 2) eher angemessen gewesen. Die Literatur wurde nur teilweise bis 1968 berücksichtigt. — T. MOLE gibt eine gute Zusammenfassung über Reaktionen mit Aluminium-organischen Verbindungen, die über Brückenassoziate verlaufen, wobei neben den hauptsächlichsten Reaktionen zwischen Aluminiumalkylen und deren Derivaten vor allen Dingen auch die präparativ interessanten Reaktionen mit anderen metallorganischen Verbindungen besprochen werden. Es wäre nach Ansicht des Unterzeichneten wünschenswert gewesen, wenn die quantitativen Belange, beispielsweise von Monomer-Dimer-Gleichgewichten usw. vermehrte Beachtung gefunden hätten, dieses um so mehr, als die qualitativen Aussagen weitgehend an anderen Orten umfassend behandelt wurden. K. W. Egger

M. E. VOLPIN und V. B. SHUR haben das Kapitel über «Chemische Fixierung von molekularem Stickstoff» geschrieben. Die Autoren dürften den am Titelgebiet interessierten Lesern wohl bekannt sein. In dem ausführlichen ersten Abschnitt über die Aktivierung von N<sub>2</sub> durch Übergangsmetallverbindungen (30 Seiten) stehen berechtigterweise die eigenen Arbeiten der Autoren im Vordergrund. Die Abschnitte über molekulare Stickstoffkomplexe und über experimentelle Verfahren nehmen weitere 17 Seiten ein. Ein Anhang (10 Seiten, 40 Zitate) weist auf ein prinzipielles Problem derartiger Serienveröffentlichungen mit zahlreichen Autoren hin. Der Zeitraum zwischen Schreiben und Erscheinen eines Artikels über ein aktuelles, sich schnell entwickelndes Gebiet ist oft zu groß. So wird denn auch hier im Anhang in gedrängter Form die Literatur, die im eigentlichen Artikel bis etwa Mitte 1968 erfaßt war, bis April 1969 nachgetragen. Daß darunter die Geschlossenheit der Darstellung leidet, ist unvermeidlich. Trotzdem kann der Artikel gesamthaft als nützliche Literaturübersicht bezeichnet werden. G. Henrici-Olivé

S. Olivé

*Encyclopedia of Chemical Technology* (KIRK-OTTMER), Vol. 22: *Water (Desalination) to Zone Refining*. Herausgegeben von A. STANDEN. XIV + 702 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden: £ 23.50, Subskriptionspreis: £ 17.50. — Mit dem vorliegenden 22. Band der von 41 Autoren bearbeiteten Enzyklopädie kündigt sich das Ende dieses umfassenden Werkes der chemischen Technologie an. Es behandelt 21 Stichworte, beginnend mit der immer wichtiger werdenden Entsalzung des Meerwassers, die sowohl von der technischen wie wirtschaftlichen Seite behandelt wird. Weitere technische Verfahren beschreiben das Wasserfestmachen von Textilien, Papier, Leder und Baumaterialien, das Wägen von Stoffen und das Schweißen von Metallen. Hier vermißt man einen Hinweis auf das Schweißen von Kunststoffen. Die Röntgenanalyse und ihre Anwendungen sowie das Zonenschmelzverfahren sind dagegen ziemlich vollständig dargestellt. Von technischen Produkten werden die Wachse, sowohl natürliche wie synthetische, die Unkrautvernichtungsmittel, der Weizen und andere Körnerfrüchte, der Wein, das Wolfram samt Verbindungen und Legierungen, das Holz, die Wolle, die Xanthate und Xanthenfarbstoffe, die Hefe, die Xylole, das Zink und Zirkonium mit ihren Verbindungen behandelt. Natur-

lich bringt die alphabetische Anordnung der Stichworte gewisse Überschneidungen mit sich. Xenon wird z.B. bei den Gasen der Heliumgruppe, Yttrium und Ytterbium bei den seltenen Erden besprochen. Die entsprechenden Hinweise erlauben aber eine rasche Orientierung. Das Werk reiht sich vorteilhaft an die bisher erschienenen Bände an und zeichnet sich ebenfalls durch gute Ausstattung und klaren Druck aus. Wenn die noch ausstehenden Bände erschienen sind, steht eine umfassende Darstellung des Gesamtgebiets der chemischen Technologie zur Verfügung, die in keiner Fachbibliothek fehlen sollte.

H. Hopff

*Ferroelectric Materials and Ferroelectricity.* Herausgegeben von T.F. CONNOLLY und E. TURNER. *Solid State Physics Literature Guide*, Vol. 1. XI + 685 Seiten. Plenum Press, New York/Washington/London 1970. Gebunden \$ 35.-. – Beim vorliegenden Werk handelt es sich um eine umfassende Material-Bibliographie über Ferroelektrika. – Eingeschlossen sind die nicht-ferroelektrischen Eigenschaften von ferroelektrischen Materialien; viele interessierende Angaben über Grenzgebiete, wie z.B. Piezoelektrizität, sind ebenfalls klassifiziert worden. – Als Quellen für die Zusammenstellung dienten Bücher, Zeitschriften, Reports, Patente und andere wissenschaftliche Publikationen, die in der Zeit von 1962 bis Mitte 1969 erschienen sind. (Als Basis für frühere Veröffentlichungen dient das Buch *Ferroelectric Crystals* von JONA und SHIRANE, Macmillan 1962). – Erwähnenswert ist die Tatsache, daß auch einige Referenzen der 1969 erschienenen Zusammenstellung des japanischen Professors KOICHI TOYODA (Research Institute of Electronics, Shizuoka University, Japan) sowie viele russische Publikationen angeführt werden. – Die Klassifizierung erfolgte mit dem Computer-Programm «BELDEX» der Bell Telephone Laboratories Murray Hill, N.J. Die Seiten 1 bis 319 enthalten Titel, Autor, Verlag, Zeitschrift usw. der registrierten Publikation, während auf den Seiten 321 bis 583 nach Stichworten mit dazugehörigem Gesamttitel klassiert wird. Vervollständigt wird das Werk durch Autoren-, Organisations-, Patent- (nach Ländern geordnet) und Report-Verzeichnisse (Seiten 585 bis 685). – Das Aufsuchen von Interessengebieten wird durch die vorliegende Klassifizierung erheblich vereinfacht. Zusammenstellungen dieser Art sind bequem in der Handhabung und können empfohlen werden.

P. Affolter

*Plastics and Synthetic Rubbers.* Von A.J. GAIT und E.G. HANCOCK. The Commonwealth and International Library of Science, Technology, Engineering and Liberal Studies. 302 Seiten. Pergamon Press, Oxford/New York 1970. Weich geheftet 45 s. – Diese knappe Paperbackübersicht über das Gebiet der Kunststoffe und synthetischen Kautschuke ist für Techniker der chemischen Industrie gedacht. Dies erklärt, warum es sich im wesentlichen auf eine deskriptive Aufzählung technologischer Prozesse und Fakten beschränkt, ohne auf die wissenschaftlichen Grundlagen einzugehen. In diesem Sinne wird es seine Aufgabe für den angesprochenen Leserkreis erfüllen. An manchen Stellen sind jedoch auch in dieser Beziehung Zweifel am Platze. Als Beispiel mag der folgende Satz dienen: «The stereo-chemistry of cellulose is quite complicated but it can be regarded simply as a carbohydrate with the empirical formula  $C_6H_{10}O_5$ .» Die nachfolgende Strukturformel ist der HAWORTHschen Schreibweise nachgebildet, ist jedoch sowohl im bezug auf das Chiralitätszentrum C-3 wie auch der Glukosidverknüpfung falsch. Der Verdacht liegt nahe, daß es sich dabei nicht um einen Fehler der Setzer handelt! Im weiteren haben wir in diesem Buch vermißt, daß eine der wertvollsten Verwendungszwecke synthetischer Makromoleküle, die Chemiefasern, nicht erwähnt sind.

H. Zollinger

*Chimie macromoléculaire*, tome I. Sous la direction de G. CHAMPETIER, R. BUVET, J. NÉEL et P. SIGWALT, avec la collaboration de 14 spécialistes. XII + 792 pages. Edition Hermann, Paris 1970. Relié 180 F. – According to Professor CHAMPETIER, none of the books on macromolecular chemistry published so far, despite their very large number, possesses the distinctive features which characterize a treatise. As he states in his preface to *Chimie macromoléculaire*, a treatise of macromolecular chemistry should offer those researchers, who wish to become well acquainted with an argument of polymer chemistry and who might get confused in a direct approach to the voluminous existent literature, a sufficiently large amount of sound information on this argument to enable them to carry on easily a more advanced study. *Chimie macromoléculaire* is intended to be such a treatise. The first volume of *Chimie macromoléculaire*—a second is in preparation—deals with the synthesis of macromolecular compounds (4 chapters) and with the properties of polymers in the solid state (12 chapters). The synthesis section, which follows a brief introduction by Professor CHAMPETIER, has been contributed by P. SIGWALT and in part by C.M. BRUNEAU. This section treats separately, following

a classification based on the growth mechanism, the main types of reactions leading to polymer formation. The section on the properties of polymers in the solid state, contributed by R. BUVET with the collaboration of seven other specialists, is basically divided into two parts. The first part deals with the mechanical properties and contains chapters on the rubber elasticity, the theory of linear viscoelasticity, the experimental linear rheology, the viscoelastic properties of polymers, and the glass transition phenomena. The second part is devoted to the electrical properties. The topics presented and illustrated here are the direct current conductivity of macromolecular compounds, the macromolecular media with selective permeability and high ionic conductivity, the electronic conductivity of polymers with conjugated double bonds, and the dielectric properties of polymers. Each chapter of the volume is followed by specific references to the original literature or review articles. – On the whole, this volume may be considered to satisfy the requirements for a treatise stated in its preface. Coverage of the topics is comprehensive enough, as the size of the volume may suggest, and the various chapters are authoritative and rather well written. It certainly is a welcome addition to the literature of polymer chemistry.

G. P. Lorenzi

*Inorganic Reaction Mechanisms.* Herausgegeben von J. O. EDWARDS. Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 13. VII + 350 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden £ 7.50. – Auf dem Forschungsgebiet der chemischen Reaktionsmechanismen ist die Herausgabe einer Monographie, die auch nur für fünf bis zehn Jahre umfassend und aktuell bleibt, kaum mehr möglich. Vermutlich in dieser Erkenntnis ist der Autor eines 1964 erschienenen Bändchens *Inorganic Reaction Mechanisms*, das den Leser in knapper und klarer Weise mit den Problemen der Aufspürung von Reaktionsmechanismen vertraut macht, jetzt zum Herausgeber eines Sammelbandes geworden, der mit sechs Aufsätzen über den Stand der Forschung in einigen wichtigen Teilgebieten orientiert. (1) (A. G. SYKES und J. A. WEIL) behandelt Bildung und Struktur binuklearer Kobaltkomplexe, wobei das Hauptinteresse der Autoren den  $O_2$ -verbrückten  $\mu$ -Peroxo- und  $\mu$ -Superoxo-dikobalt (III)-Komplexen und der Kinetik ihrer Bildungs- und Zerfallsreaktionen gilt. (2) (K. KUSTIN und J. SWINEHART) faßt die bisherigen Ergebnisse über die Kinetik rascher Komplexbildungsreaktionen zusammen. S. B. BROWN, P. JONES und A. SUGGETT (3) referieren über die katalysierte und unkatalysierte Disproportionierung von Peroxiden. (4) (E. CHAFFEE und J. O. EDWARDS) ist eine interessante Betrachtung über den Mechanismus von Redoxreaktionen, deren geschwindigkeitsbestimmender Teilprozeß als eine Substitutionsreaktion erkannt wurde. J. E. AERLEY (5) orientiert in einem kürzeren Aufsatz über den Ligandeneinfluß auf Elektronentransferreaktionen zwischen Metallkomplexen. (6) (L. CATTALINI) befaßt sich mit dem detaillierten Mechanismus des Ligandenaustausches in  $d^8$ -quadratisch-planaren Komplexen. Der sehr sorgfältigen und umfassenden Behandlung des Themas wegen verdienen (1), (2) und (6) besondere Erwähnung. In allen sechs Kapiteln jedoch wird der Leser an die Front der gegenwärtigen Forschung geführt, und jeder an Reaktionsmechanismen Interessierte wird sich die Fortsetzung dieses Werkes wünschen.

S. Fallab

*Fibre-Reactive Dyes.* Von W. F. BEECH. Logos Press Limited, Scientific Publications. XIX + 400 Seiten. Logos Press, London 1970. Gebunden £ 12.50. – Sofort nachdem die ICI (Imperial Chemical Industries Limited) 1956 die ersten drei Reaktivfarbstoffe auf den Markt gebracht hatte, wurde die Aufklärung der damit aufgeworfenen neuen wissenschaftlichen und technologischen Probleme in Angriff genommen. Heute sind etwa 550 Einzelfarbstoffe aus mehr als 27 Sortimenten bekannt. Entsprechend dieser stürmischen Entwicklung ist auch die Literatur angewachsen. – Das vorliegende Buch kann für sich in Anspruch nehmen, das erste zusammenfassende Werk über Reaktivfarbstoffe in englischer Sprache zu sein. Es wird deshalb neben dem bereits erschienenen polnischen Buch von LUKOS und ORNAF, *Reaktivfarbstoff – Struktur und Anwendung* (1968) sowie dem russischen Werk von KRICHEVSKI, *Reaktivfarbstoffe* (1968), von jedem Reaktivfarbstoffspezialisten konsultiert werden. Der Inhalt des Buches ist wie folgt gegliedert: I. Einleitung; II. Färbemechanismen; III. physikalische Chemie der Farbstoff-Faser-Wechselwirkung; IV. Triazin-Reaktivfarbstoffe; V. Diazin-Reaktivfarbstoffe; VI. Reaktivfarbstoffe, welche Ätherbrücken ausbilden; VII. Reaktivfarbstoffe für Wolle und Synthesefasern; VIII. verschiedene Reaktivsysteme und -techniken; IX. hochfixierende Reaktivfarbstoffe; X. Analyse von Reaktivfarbstoffen; XI. Anwendungsmethoden reaktiver Farbstoffe; XII. zukünftige Entwicklung und ökonomische Überlegungen. – Die Auswahl des behandelten Stoffes ist ausgewogen. Sie stellt einen Mittelweg zwischen grundlegenden reaktionsmechanistischen Aspekten, praktischer Anwendung und Präsentation empiri-

scher Daten dar. Jeder, der auf dem Gebiete der Reaktivfarbstoffe tätig ist, wird dieses Buch aber nicht zuletzt auch deshalb begrüßen, weil es im großen und ganzen eine objektive – wenn auch nicht vollständige (japanische und russische Arbeiten fehlen fast gänzlich) – Literaturübersicht vermittelt; der Autor gehört glücklicherweise nicht zu jenen Reaktivfarbstoffchemikern, welche der «Unsitte» verfallen sind, fast ausschließlich nur Arbeiten aus der eigenen Arbeitsgruppe zu zitieren. Man hätte sich einzig eine etwas kritischere Diskussion der im Buch ausführlich wiedergegebenen Originalarbeiten gewünscht, um zu vermeiden, daß grundlegende Fehlinterpretationen in Büchern Eingang finden, wo sie nur schwer wieder auszumergen sind: So wurde z.B. aus der Originalliteratur in den Figuren 2.7 und 2.8 eine *prinzipiell falsche* Erklärung des Einflusses von vorgelagerten Säure-Basen-Gleichgewichten auf eine gemessene Geschwindigkeitskonstante übernommen. – Es darf wohl nicht erwartet werden, daß ein neues Werk, wie das vorliegende, frei von Druckfehlern, bleibt; sie sind jedoch alle trivial: So sind auf S. 64 in den Formeln (1) und (2) + und = falsch gesetzt worden. Ferner wurden in den Formelbildern der Tabelle 12.3 auf S. 385 die aromatischen Doppelbindungen vergessen. – Wenn man beim Lesen des vorliegenden Buches auch manchmal den Eindruck gewinnt, der Autor hätte gewisse Probleme spezifisch aus der Warte eines ICI-Chemikers behandelt, so muß das Werk doch als gelungen und instruktiv bezeichnet werden und sollte in den Regalen der meisten Farbstoffchemiker einen Platz finden. P. Rys

*An Introduction to Modern Experimental Organic Chemistry.* By R.M. ROBERTS, J.C. GILBERT, L.B. RODEWALD and A.S. WINGROVE. XII + 388 pages. Holt, Rinehart & Winston, London 1970. Bound 78s. – L'enseignement de la chimie organique expérimentale a subi, ces dernières années, de profondes modifications. D'une part de nouvelles méthodes de synthèse ainsi que des techniques plus évoluées de séparation et de purification ont été introduites. D'autre part les contrôles ou investigations de structure utilisant les méthodes spectroscopiques modernes, I.R., R.M.N. et spectrométrie de masse sont devenus l'indispensable complément des programmes de préparations. Finalement l'enseignement de la pratique préparative est de plus en plus étroitement lié à la connaissance des principes théoriques, la pratique de la réaction et son mécanisme formant un ensemble indissociable et logique. – Rares sont les traités de chimie organique expérimentale qui parviennent à intégrer les techniques spectroscopiques et la discussion des mécanismes réactionnels à la pratique préparative. C'est cependant ce qui constitue le grand intérêt du présent ouvrage. Après une présentation brève mais complète des méthodes de séparation et de purification (chromatographie en phase gazeuse y compris), les spectroscopies I.R. et de R.M.N. sont introduites d'une manière qui, aussi simplifiée qu'elle paraisse, est parfaitement claire et adaptée aux circonstances pédagogiques. La plus grande partie de l'ouvrage est alors consacrée à la présentation théorique de réactions organiques types, suivie de la description précise de quelques applications pratiques à réaliser par l'étudiant et complétée d'exercices bien choisis et de spectres I.R. et de R.M.N. Plusieurs essais cinétiques sont proposés en relation avec la discussion des mécanismes de réaction, et quelques notions théoriques plus évoluées sont présentées, l'aromaticité et le contrôle cinétique-thermodynamique de la réaction par exemple. Le manuel se termine par un chapitre consacré à l'analyse organique qualitative. Parfaitement adapté par son contenu et par son prix à l'étudiant de premier cycle, ce manuel peut constituer un aide-mémoire pratique pour le chercheur. J.-D. Aubert

*Acidity Functions.* Von C.H. ROCHESIER. Organic Chemistry, Vol. 17. X + 300 Seiten. Verlag Academic Press, London/New York, 1970. Gebunden 90s. – Das Buch behandelt die Thermodynamik und Kinetik von organischen Komponenten in konzentrierten Lösungen von Basen und Säuren. Es geht vor allem um den Säurebegriff, wie er von HAMMETT und DEYRUP eingeführt wurde, und um die Abgrenzung seiner Nützlichkeit und Gültigkeit. Der Autor gibt eine kritische Diskussion, wohldokumentiert mit Zusammenstellungen und Literaturhinweisen. Nach einer kurzen Einführung mit Definitionen und Methoden (20 Seiten) wird der Begriff der Säurefunktion in wäßrigen Systemen diskutiert, mit der pH-Skala verglichen und die Abhängigkeit von weiteren Komponenten im Detail erarbeitet (90 Seiten). Die Säurefunktionen für viele anorganischen und organischen, starken und schwachen Säuren und Basen werden tabelliert, theoretisch diskutiert und die möglichen Schwächen der Funktionen kritisch untersucht. In zwei weiteren Kapiteln werden die kinetischen Aspekte der säure- oder basenkatalysierten Reaktionen in konzentrierten wäßrigen Lösungen behandelt (94 Seiten), auch hier durch Vergleich einer Großzahl experimenteller Daten. In einem weiteren Kapitel werden die komplexeren Verhältnisse in nichtwäßrigen Systemen diskutiert (30 Seiten). Am Schluß wird gezeigt, daß die

Gesetzmäßigkeiten und die zugehörigen Probleme der Säurefunktionen auch in stark basischen Lösungen denjenigen in starken Säuren ähnlich sind (30 Seiten). Die Literatur wird in einem Anhang im wesentlichen bis Ende 1969 nachgeführt. Das Buch vermag durch klare Schreibweise und systematischen Aufbau, kombiniert mit ausgiebigen Zusammenstellungen, eine gute Übersicht zum Problem zu geben. Es kann den anorganischen und organisch-physikalischen Chemikern bestens empfohlen werden. R.E. Bühler

### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Praktikum der makromolekularen organischen Chemie.* Von D. BRAUN, H. CHERDRON und W. KERN. 2., verbesserte und erweiterte Auflage. 314 Seiten. Verlag Hüthig, Heidelberg/Mainz/Basel 1971. Stoffeinband mit Schutzumschlag DM 38,- (Rezension der 1. Auflage in *Chimia* 20 [1966] 340).
- Strukturdenken in der organischen Chemie.* Von H. WEISSBACH. 207 Seiten. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971. Broschiert MDN 8,60.
- Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, Vol. 11: *Corn Products to Drycleaning Agents*. Herausgegeben von F.D. SNELL und L.S. ETTRE. XIV + 617 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 21,25 (Subskriptionspreis £ 15,50).
- Die chemische Fabrik.* Von H. TRUTTWIN. 4. Auflage. Teil I: *Energetische, thermische und mechanische Arbeitsmethoden und Apparate*. 398 Seiten. Verlag für Angewandte Wissenschaften, Baden-Baden 1971. Gebunden DM 68,-.
- Spectrochemical Methods of Analysis.* Herausgegeben von J.D. WINEFORDNER. *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, Vol. 9. XIV + 530 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 10,50.
- Modern Practice of Liquid Chromatography.* Herausgegeben von J.J. KIRKLAND. XX + 454 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 7,00.
- Practical Catalytic Hydrogenation: Techniques and Applications.* Von M. FREIFELDER. XXII + 663 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 11,75.
- Chemical Calculations.* An Introduction to the Use of Mathematics in Chemistry. Von S.W. BENSON. 3rd Edition. XX + 279 Seiten. Verlag Wiley, New York/London 1971. Broschiert £ 2,00.
- Grundlagen der organischen Chemie.* Von H. KAUFMANN. Uni-Taschenbücher, Band 1. 247 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1971. Broschiert sFr. 18,40.
- Far-Infrared Spectroscopy.* Von K.D. MÖLLER und W.G. ROTHSCHILD. XX + 797 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 14,25.
- Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds.* Von Q.N. PORTER und J. BALDAS. XVIII + 564 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 11,75.
- Mechanism in Organic Chemistry.* Von R.W. ALDER, R. BAKER und J.M. BROWN. X + 378 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 5,00 (Broschiert £ 3,00).
- Molecular Thermodynamics.* An Introduction to Statistical Mechanics for Chemists. Von J.H. KNOX. XIV + 264 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 4,25.
- Organische Zwischenprodukte.* Herausgegeben von der Badischen Anilin & Sodafabrik, Ludwigshafen 1971. Broschiert.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Mettler Instrumente AG, Greifensee-Zürich

*Ein Modulsystem für automatische Titrationen* ist der Titel eines neuen Sonderdruckes, den das Unternehmen in seiner Reihe Technischer Informationsbulletins herausgibt. Bei der hier beschriebenen Apparatur handelt es sich um ein nach dem Baukastensystem konstruiertes Titriergerät, das der jeweiligen Aufgabe optimal angepaßt werden kann. Unter Nr. 9.7035.71 wird dieses technische Bulletin gratis zur Verfügung gestellt.

In seinem technischen Bulletin 9.7037.71, *Wägen, Dosieren und Datenerfassung mit Elektrowaagen*, stellt das Unternehmen die Funktionsweise und Anwendungsmöglichkeiten seiner elektronischen Präzisions-, Analysen- und Mikrowaagen vor. Der Sonderdruck wird Interessenten gratis zugestellt.

## Aromatische Übergangszustände und die Reaktivität geometrisch wohldefinierter Moleküle\*

C. W. JEFFORD und U. BURGER

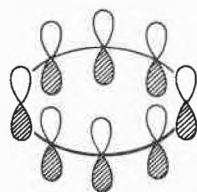
Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211 Genève 4

### Summary

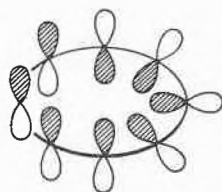
The qualitative concept of aromatic transition states is illustrated by reactions in which the reactant molecules possess well-defined geometry. Examples have been selected to show how the interplay between the orbital topology required and the skeletal constraints imposed by the transition state determine the stereochemical outcome of the reaction.

### Einführung

Die letzten Jahre haben eine Revolution im Verständnis synchroner Prozesse gebracht. Die HOMO-LUMO-Behandlung von FUKUI [1] und die ausführlich beschriebenen Woodward-Hoffmann-Regeln [2] sind zwei der Gründe, die für diese Entwicklung verantwortlich waren. Ein drittes, weit weniger bekanntes Konzept geht auf EVANS [3] zurück, der bereits 1939 darauf hingewiesen hat, daß man den Übergangszustand der Diels-Alder-Reaktion als aromatisch im Sinne des Benzols ansehen kann. DEWAR [4] erkannte, daß diese Idee des aromatischen und damit energetisch günstigen Übergangszustandes nicht nur auf den Spezialfall von sechs Elektronen anwendbar ist, sondern ganz allgemein für zyklische Reaktionen gilt, die unter Beteiligung von  $4n + 2$  Elektronen ablaufen und deren Übergangszustand einem Hückel-System entspricht. Umgekehrt können, wie DEWAR [5] und ZIMMERMAN [6] erkannten, zyklische Reaktionen auch unter Beteiligung von  $4n$ -Elektronen einen günstigen, d.h. aromatischen Übergangszustand durchlaufen, wenn dieser nämlich die Topologie eines Möbius-Systems besitzt. Wir erinnern daran, daß im Hückel-System alle Atomorbitale des Basissatzes in Phase überlappen, d.h. alle Resonanzintegrale  $\beta$  sind negativ. Im Möbius-System dagegen führt eine Verdrehung des  $\pi$ -Systems längs des Zyklus zu einer Überlappung zweier Orbitalhälften ungleichen Vorzeichens (Vorzeicheninversion), d.h. es tritt ein positives Resonanzintegral auf.



Hückel-System



Möbius-System

\* Als Seminar am 11. Juni 1971 im organisch-chemischen Institut der Universität Basel vorgetragen.

Ziel dieses Artikels ist es, an einigen ausgewählten Beispielen die Aussagekraft der Methode der aromatischen Übergangszustände zu demonstrieren. Dabei sollen zwei Beziehungen unterstrichen werden:

1. die Zahl der an einer zyklischen Reaktion beteiligten Elektronen entscheidet darüber, ob der Übergangszustand mit Hückel-Topologie oder mit Möbius-Topologie aromatisch ist, womit das stereochemische Ergebnis der Reaktion festliegt, und
2. das Molekülgerüst entscheidet darüber, ob die von den Elektronen bevorzugte Topologie im Übergangszustand erreicht werden kann oder nicht.

### Aromatische Übergangszustände

Die Kriterien der Anwendbarkeit und das Prinzip der aromatischen Übergangszustände sollen am klassischen Beispiel, der hypothetischen Zyklisierung des Butadiens zum Cyclobuten, in Erinnerung gebracht werden [6a]. Im *s-cis*-Butadien lassen sich die Enden der Kohlenstoffkette auf zwei verschiedene Weisen miteinander in Beziehung bringen: Disrotation führt zu einem Übergangszustand mit  $C_2$ -Symmetrie, während Konrotation zu einem solchen mit  $C_2$ -Symmetrie führt (Abb. 1).

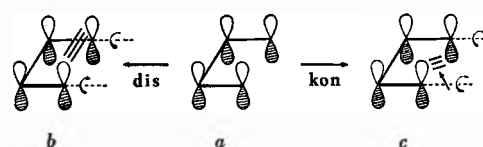


Abb. 1. Gerade bzw. ungerade Vorzeicheninversion beim disrotatorischen bzw. konrotatorischen thermischen Ringschluß des *s-cis*-Butadiens (der kleine Pfeil verweist auf die Vorzeicheninversion)

Zur Darstellung des Butadiens in Abb. 1 haben wir uns desjenigen Atomorbitalsatzes als Basissatz bedient, der die größte Phasenkontinuität aufweist. Diese Wahl ist zwar willkürlich, aber ohne Einfluß auf das Ergebnis. Im Zuge des disrotatorischen Ringschlusses kommt es zu einer Überlappung von Orbitalhälften gleichen Vorzeichens, d.h. die Anzahl der nichttrivialen Vorzeicheninversionen ist null oder allgemein gerade; das ist zugleich ein Kriterium des Hückel-Systems. Umgekehrt führt die Konrotation zu einer Überlappung von Orbitalhälften ungleichen Vorzeichens, d.h. die Anzahl der nichttrivialen Vorzeicheninversionen ist eins oder allgemein ungerade.

rade, was seinerseits ein Kriterium des Möbius-Systems ist.

Abb. 2 gibt einen qualitativen Einblick in die energetische Situation bei der Zyklisierung des Butadiens im Grundzustand. Die Energieniveaus der Übergangszustände sind hierbei durch diejenigen der korrespondierenden Annulene angenähert. Der disrotatorische Ringschluß führt zum Übergangszustand mit Hückel-Topologie, in dem zwei der vier Elektronen nicht-bindende Niveaus besetzen (Abb. 2b), während die vier Elektronen bei der Konrotation ein aromatisches Möbius-System ergeben.

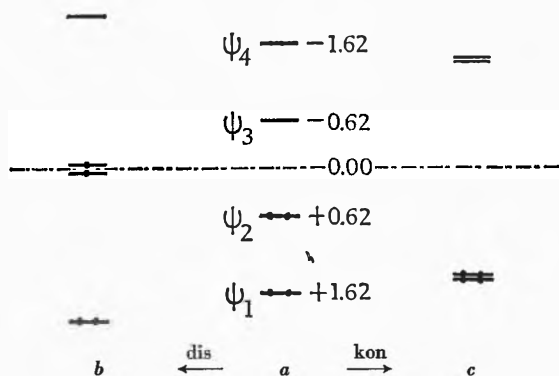


Abb. 2. Energieverhältnisse bei der Zyklisierung des Butadiens im Grundzustand (a) via einen Hückel-Übergangszustand (b) bzw. Möbius-Übergangszustand (c)

Die Leitidee läßt sich nun durch die Forderung ausdrücken, daß der aromatische Übergangszustand gegenüber dem antiaromatischen bevorzugt ist. Für zyklische Reaktionen, bei denen *alle* und *nur* die Atome, die im Zuge der Reaktion eine grundlegende Veränderung erfahren, dem Zyklus (gegebenenfalls auch dem kondensierten Bizyklus) des Übergangszustandes angehören, läßt sich das in den Dewar-Zimmerman-Regeln zusammenfassen (Abb. 3) [7].

|                                                                 |          |                 |
|-----------------------------------------------------------------|----------|-----------------|
| Anzahl der beteiligten Elektronen                               | $4n$     | $4n + 2$        |
| Bevorzugte Anzahl der Vorzeicheninversionen im Übergangszustand | ungerade | gerade (oder 0) |
| Topologie des Übergangszustandes                                | Möbius   | Hückel          |

Abb. 3. Dewar-Zimmerman-Regeln für thermische Synchronprozesse

Wenn die Anzahl der an einer zyklischen Synchronreaktion beteiligten Elektronen also einmal bekannt ist, sind damit auch die topologischen Bedingungen des bevorzugten Übergangszustandes bekannt. Infolgedessen führt die Art und Weise, in der die molekulare Architektur der erforderlichen Orbitaltopologie gerecht werden kann, dann auch zum Verständnis des stereochemischen Ablaufs der Reaktion. Die Schlüsselstellung dieser Regeln liegt also in erster Linie in der Gerad- oder Ungeradzahligkeit der Vorzeicheninversionen im Basissatz des

Übergangszustandes. Abgesehen vom Vorteil, einfacher anwendbar zu sein, erlauben diese Regeln bisweilen stereochemische Schlußfolgerungen, die bei anderen Behandlungen nicht unbedingt ersichtlich werden.

### Zyklische Verschiebungen zwischen benachbarten C-Atomen

#### Hydrid-Verschiebung

Das einfachste Beispiel ist die 1,2-Hydrid-Verschiebung (Abb. 4a). Da nur die zwei Elektronen der CH-Bindung beteiligt sind, bevorzugt die Reaktion einen Übergangszustand mit Hückel-Topologie. Dieser läßt sich bequem dadurch erreichen, daß das 1s-Orbital des Wasserstoffatoms die beiden nach oben gerichteten Orbitallappen an C-1 und C-2 verbrückt (Abb. 4b). Hierbei tritt keine Vorzeicheninversion auf. Der Übergang des Wasserstoffatoms kann unter gleichzeitiger Änderung der Hybridisierung an C-1 und C-2 suprafacial erfolgen. Die sterischen Kriterien, die hierbei erfüllt sein müssen, sind die räumliche Nähe und richtige Orientierung der beiden beteiligten Orbitallappen, sowie die Fähigkeit des molekularen Skeletts, die Konfigurationsänderungen an Ausgangs- und Endpunkt zu ermöglichen. Diese einfache qualitative Vorstellung und ihre stereochemischen Folgerungen werden durch Berechnungen am Äthyl-Kation bestätigt [8, 9]. Letzteres geht dank seiner Flexibilität die Hydrid-Verschiebung ein.

Können diese geometrischen Voraussetzungen dagegen nicht erfüllt werden, wie das die Newman-Projektionen

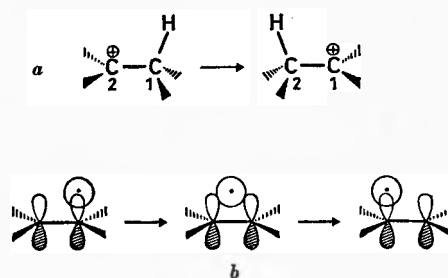


Abb. 4. Die 1,2-Hydrid-Verschiebung (a) und ihr Hückel-Übergangszustand (b)

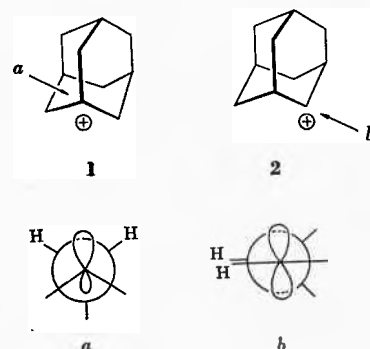
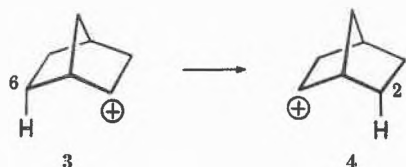


Abb. 5. Ungünstige Geometrie für die Hydrid-Verschiebung im 1- und 2-Adamantyl-Kation

(Abb. 5) im Fall des 1- und 2-Adamantyl-Kations (1 und 2) verdeutlichen, so bleibt die Hydrid-Verschiebung aus [10].

Hydrid-Verschiebungen über mehr als zwei Kohlenstoffatome erfolgen leicht an starren Molekülen geeigneter Geometrie, wie z.B. am 2-Norbornyl-Kation (3 → 4) [11].



### Wagner-Meerwein-Verschiebungen

1,2-Gruppenverschiebungen unterliegen den gleichen Voraussetzungen wie die Hydrid-Verschiebung (Abb. 6). Die Wanderung unter Konfigurationserhalt [12] ist eine direkte Folge der Hückel-Topologie des Übergangszustandes, in dem der ursprünglich bindende Orbitallappen der wandernden Gruppe R die Bindungsbeziehung während der Verschiebung aufrechterhält (Abb. 6b). Verbrückung der beiden Orbitale von C-1 und C-2 unter Beteiligung des rückseitigen Orbitallappens des wandernden Kohlenstoffatoms würde dagegen zu einem Möbius-Übergangszustand führen, der für zwei Elektronen antiaromatisch und damit ungünstig ist (Abb. 6c).

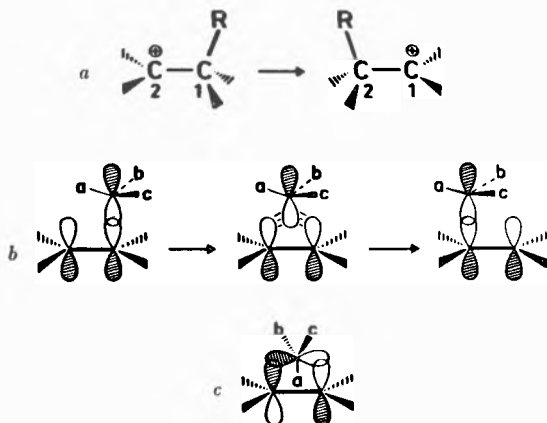
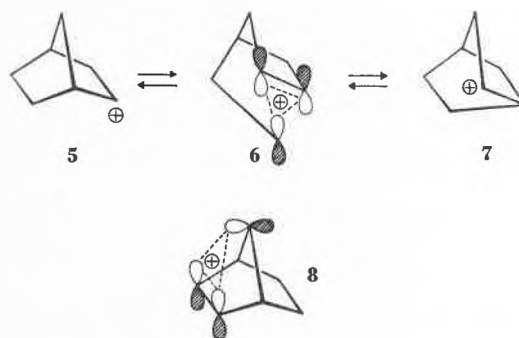


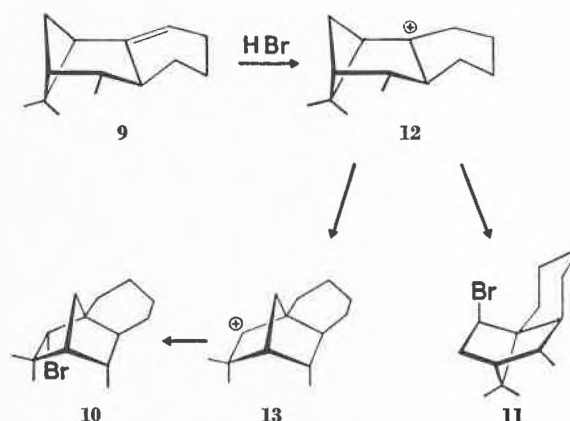
Abb. 6. Wagner-Meerwein-Verschiebung (a) mit Hückel-Übergangszustand (b) und antiaromatischem Möbius-Übergangszustand (c)

Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen der Wasserstoff-Verschiebung und der 1,2-Kohlenstoff-Verschiebung besteht darin, daß erstere einstufig abläuft, während im zweiten Fall der aromatische Zustand in einer Energiemulde liegt. Das vieldiskutierte 2-Norbornyl-Kation (5) bietet eine hübsche Illustration dieses Unterschiedes [13a, c]. Die oben erwähnte 2,6-Wasserstoff-Verschiebung erfolgt zwischen zwei mehr oder weniger diskreten Kationen mit  $C_1$ -Symmetrie (3 → 4) [11]. Die

Wagner-Meerwein-Verschiebung (5 → 7) dagegen verläuft über eine Zwischenstufe mit  $C_s$ -Symmetrie, nämlich Winsteins Kation (6) [13b, d]. Letzteres ist topologisch dem 7-Norbornenyl-Kation (8) verwandt, einer weiteren aromatischen und damit stabilisierten Spezies [14].



Bisweilen werden solche 1,2-Verschiebungen von empfindlichen konformativen und konfigurativen Faktoren gesteuert. So ergibt die Addition von Bromwasserstoff an das  $\beta$ -Pinenderivat 9 in Chloroform nur das Fenchyl-derivat 10 [15], ohne daß man das Bornyl-derivat 11 beobachtet. Folgendes ist die Erklärung für diese Selektivität: im einleitenden Schritt entsteht offensichtlich das Kation 12. Auf den ersten Blick hin haben dann die Methylen- und die Isopropylidenbrücke die gleiche Chance, zu wandern. Nun wird aber das Pinanskelett durch den kondensierten sechsgliedrigen Ring und die 4ständige Methylgruppe in seiner gezeigten Konformation (12) festgehalten. Eine konformative Inversion wird dadurch unmöglich, und folglich ist es nur die Methylenbrücke, die zum kationischen Zentrum wandern und dieses unter Rehybridisierung in ein  $sp^3$ -Kohlenstoffatom überführen kann (12 → 13). Die Wanderung der Isopropylidenbrücke würde eine Konformationsinversion voraussetzen und ist damit unwahrscheinlich. Auf halbem Weg durchläuft die Verschiebung der Methylenbrücke ein verbrücktes aromatisches Kation (14), das nur von der nicht-verbrückten Unterseite her durch das Bromidion



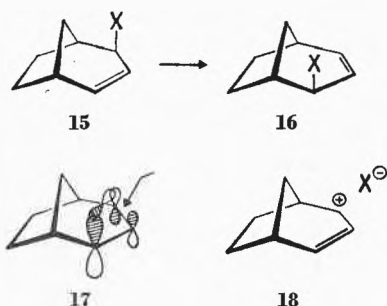




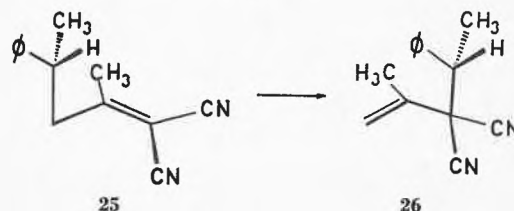
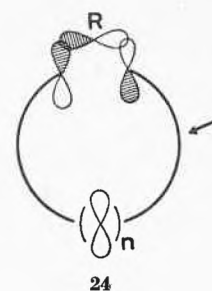
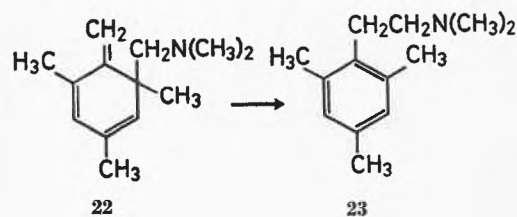
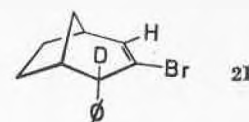
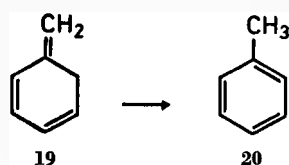
angegriffen werden kann [16], um das *endo*-Bromfenchyl-derivat (10) zu ergeben.

### Zyklische Übertragungen über drei Kohlenstoffatome

Unter den Allyl-Verschiebungen sind die Halogen-Wanderungen vielleicht die besten Beispiele suprafacialer Reaktionen. Die Halogen-Verschiebung über die *exo*-Seite des verbrückten Cyclohexenyl-Systems (15 → 16) erfolgt außerordentlich leicht [17]. Da bei zyklischem Reaktionsablauf vier Elektronen an der Reaktion beteiligt sind, muß die wandernde Gruppe, um der Möbius-Topologie zu genügen, zwei Orbitallappen benützen (17). Das starre Bicyclo[3.2.1]octenyl-Skelett hält die allylischen Bindungen dabei in günstiger Anordnung und ermöglicht dadurch den leichten suprafacialen Übergang des Halogens zwischen den allylischen Enden des Systems. Natürlich könnte die Reaktion auch nach einem Ionisations-Rekombinations-Prozeß erfolgen (15 → 18 → 16).



Obwohl die Umlagerung von 5-Methylen-cyclohexadien-1,3 zu Toluol verhältnismäßig leicht erfolgt (19 → 20) [18], bleibt eine entsprechende Wasserstoffverschiebung im starren Bicyclo[3.2.1]octen-Skelett aus. Die Verbindung 21 zeigt nach 12 Stunden bei 168°C keine Veränderung [19]. In 19 dagegen ermöglicht die Flexibilität wahrscheinlich die antarafaciale 1,3-Verschiebung. Allerdings nimmt man für eine ähnliche Aromatisierung, die unter Kohlenstoffwanderung abläuft (22 → 23) und die im Prinzip eine Möbius-Topologie (24) erreichen könnte, einen radikalischen Verlauf an [20]. Für die Umlagerung von 25 in 26, die weitgehend unter Retention abläuft, steht allerdings noch eine Erklärung aus [21].



Die oben beschriebenen Allyl-Verschiebungen verlaufen monomolekular unter Beteiligung von 4 Elektronen und sind für Gruppenverschiebungen suprafaciale Prozesse (mit Inversion am wandernden Zentrum). Bimolekulare Allyl-Substitutionen dagegen beteiligen sechs Elektronen, und das wirft die Frage nach der Stereochemie solcher Prozesse auf. Zwei Grenzsituationen lassen sich aufzeigen: eine lineare Anordnung der an der Reaktion beteiligten Atomorbitale oder aber ein quasiszyklisches Arrangement. In bezug auf die angreifende nukleophile und die austretende Gruppe ist der erste Prozeß apofacial und der letztere synfacial [22a]. Synfacial definiert dabei, daß sich *zwei* Gruppen oder Atome auf der *gleichen* Seite des Moleküls an der Reaktion beteiligen, während apofacial zwei auf gegenüberliegenden Seiten des Moleküls reagierende Gruppen oder Atome kennzeichnet.

Für die quasizyklische Anordnung ist zu erwarten, daß sie stabiler ist als die lineare Anordnung, da eine bestimmte Orbitalwechselwirkung zwischen eintretender und austretender Gruppe unvermeidlich ist und somit die besetzten, an der Reaktion beteiligten MO's energetisch tiefer liegen (Abb. 7). Eine interessante Folgerung ist, daß  $S_N2'$ -Reaktionen, die synfacial verlaufen, in Wirklichkeit  $S_Ni'$ -Reaktionen sind.



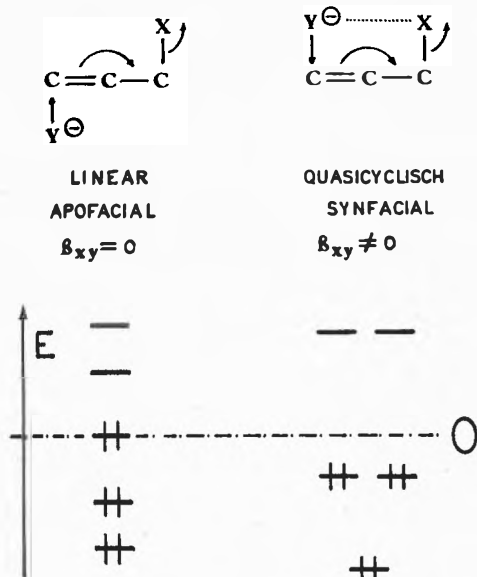
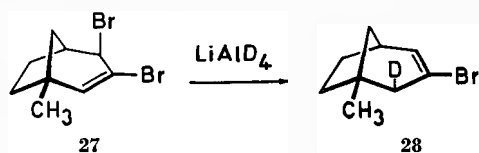
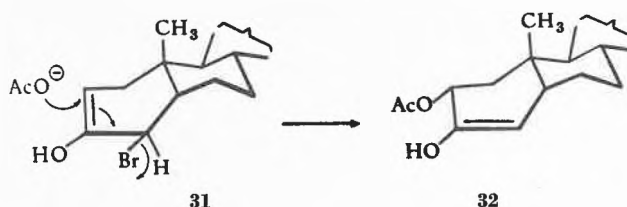
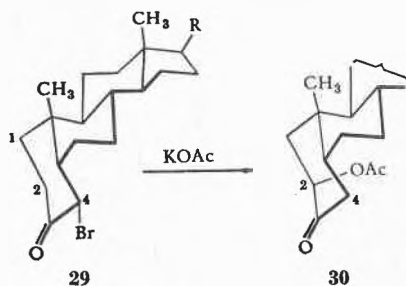


Abb. 7. Apofaciale und synfaciale Substitution sowie ein qualitatives Energieschema

Diese Erwartung wird tatsächlich experimentell bestätigt [22 a, b]. Die Reduktion von **27** mit Lithiumaluminiumdeuterid gibt überwiegend ein allylisch umgelagertes Produkt, in dem das Bromid synfacial durch Deuterid ausgetauscht worden ist (**28**). Zweifelsohne tritt hier eine Komplexierung zwischen dem Metallhydrid und dem allylischen Bromid auf. Der synfaciale Reaktionsablauf wird zudem durch die Halbsesselkonformation des Moleküls gefördert. Die neu zu bildende und die zu lösende Bindung sind *syn-quasi*axial und besitzen damit die geeignete räumliche Nachbarschaft. Weiterhin wird die Umhybridisierung der Atome C-2 und C-4 durch die Halbsesselkonformation begünstigt.



Das 4-β-Brom-3-keto-steroid (**29**) liefert bei der Einwirkung von Acetat das 2-α-Acetoxy-Produkt (**30**). Dieser Befund lässt sich dadurch erklären, daß die Enolform Bootkonformation annimmt (**31**), die dann den apofacialen allylischen Austausch eingeht (**31** → **32**).



Das bemerkenswert verschiedene Verhalten von *cis*-(**33**) und *trans*-5-Methylcyclohexenol-3 (**34**) bei der säurekatalysierten Umlagerung spiegelt den Einfluß der Konformation auf das Erreichen des erforderlichen Übergangszustandes für allylische Reaktionen in einzigartiger Weise wieder [23]. Tabelle 1 zeigt die Geschwindigkeitskonstanten für die *cis-trans*-Isomerisierung, für die Racemisierung und für den  $^{18}\text{O}$ -Austausch der markierten Hydroxylgruppe.

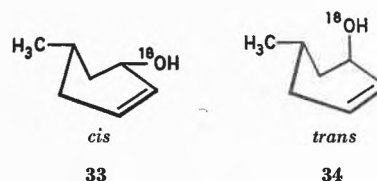
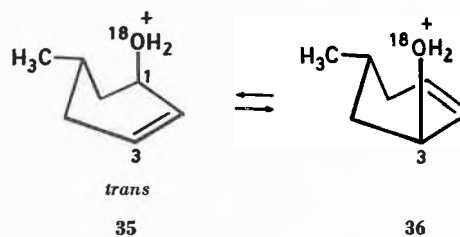


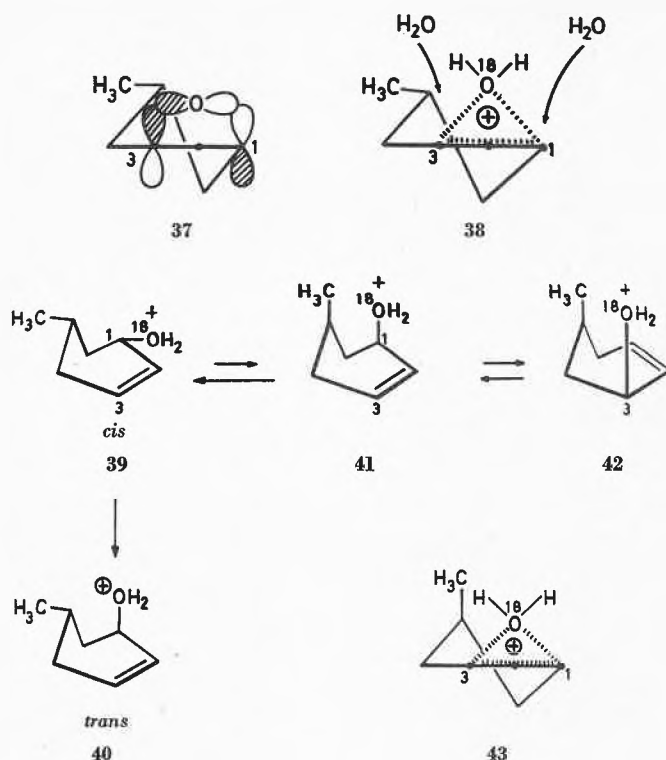
Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten der *cis-trans*-Isomerisierung, Racemisierung und des  $^{18}\text{O}$ -Austausches von *cis*-5-Methylcyclohexenol-3 (**33**) und *trans*-5-Methylcyclohexenol-3 (**34**)

| Geschwindigkeitskonstanten *<br>[10 · h <sup>-1</sup> ] | <i>cis</i><br><b>33</b> | <i>trans</i><br><b>34</b> |
|---------------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Isomerisierung                                          | 0,19                    | 0,15                      |
| Racemisierung                                           | 1,27                    | 3,48                      |
| $^{18}\text{O}$ -Austausch                              | 0,23                    | 1,50                      |

\* In 35prozentigem wäßrigem Aceton bei 30 °C mit  $\text{HClO}_4$  (0,095 m) katalysiert.

Während die Isomerisierung für die *cis*- und die *trans*-Verbindung ungefähr gleich langsam ist, racemisiert das *trans*-Isomere dreimal so rasch wie die *cis*-Verbindung. Protonierung von **34** führt zur konjugierten Säure **35**, die dann – wahrscheinlich über einen Möbius-Zustand (**37**) – das markierte Wassermolekül leicht zwischen den allylischen Enden verschieben kann (**35** ⇌ **36**). Dieser Prozeß tritt nun in Konkurrenz mit dem synfacialen Austausch des markierten Wassers durch das Solvenswasser (**38**). Die konjugierte Säure (**39**) des *cis*-Isomeren

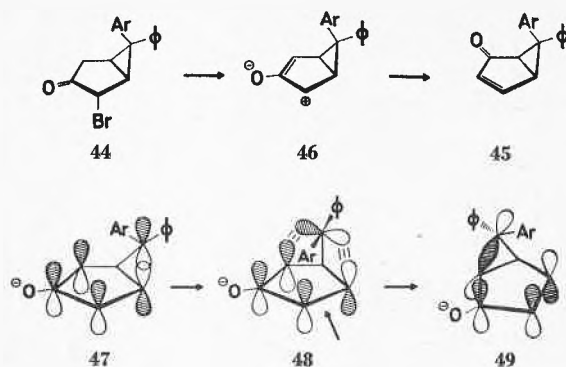




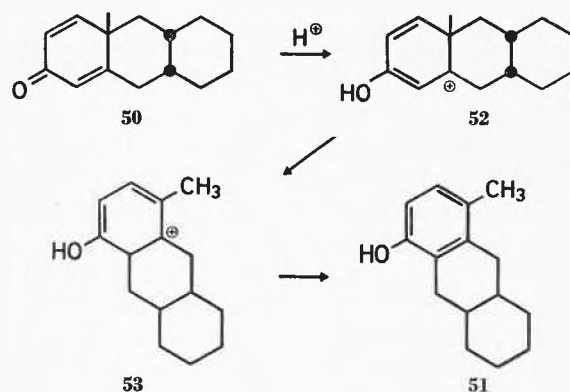
(33) verliert  $^{18}\text{O}$  dagegen genauso rasch, wie es isomerisiert, und zwar siebenmal langsamer als die *trans*-Verbindung. Das heißt, die Markierung geht in einer apofacialen  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion verloren ( $39 \rightarrow 40$ ). Der Grund für die langsamere Racemisierung der *cis*-Verbindung liegt in der hohen, konformativen Barriere, die das System durchlaufen muß, um die synaxiale Form 41 zu erreichen, von welcher aus der Austausch des markierten Wassers zwischen den allylischen Enden erfolgen kann. Obwohl die synaxiale Form die Racemisierung erlaubt ( $41 \rightarrow 42$ ), gestattet sie jedoch keinen  $^{18}\text{O}$ -Austausch, denn die axiale 5-Methylgruppe (43) verhindert den synfacialen Angriff des Solvenswassers.

#### Zyklische Übertragungen über mehr als drei Kohlenstoffatome

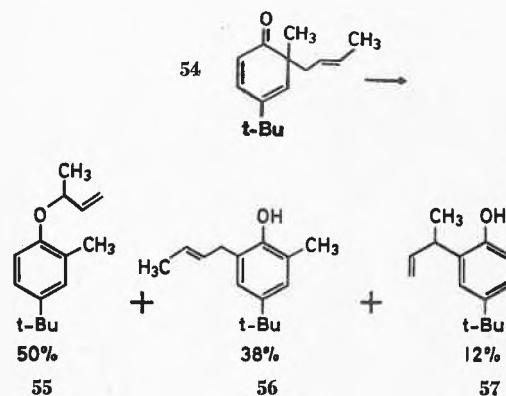
Einen eindrucksvollen Einblick in die stereochemischen Verhältnisse zyklischer Übertragungen bieten die eleganten Experimente ZIMMERMANS [6b]. Basenbehandlung des  $\alpha$ -Brom-bicyclohexanons 44 führt zum Bicyclohexanon 45, in dem die Konfiguration am geminal-disubstituierten Cyclopropylkohlenstoffatom umgekehrt ist. Dieses stereochemische Ergebnis rührt daher, daß die Reaktion einen Möbius-Zustand durchlaufen muß. Die zwitterionische Zwischenstufe (46), die aus 44 durch Einwirkung der Base hervorgeht, stellt für die zyklische Reaktion genau vier Elektronen zur Verfügung, und folglich ist ein Übergangszustand mit ungerader Vorzeichenumkehr (48) erforderlich, um die zyklische Übertragung zu ermöglichen ( $47 \rightarrow 49$ ). Die Inversion am wandernden Zentrum ist das Ergebnis.

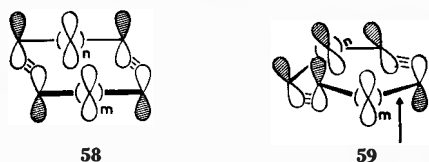


Angeichts dieser Befunde ist es überraschend, daß die Dienon-Phenol-Umlagerung ( $50 \rightarrow 51$ ) gewöhnlich als Folge zweier 1,2-Verschiebungen gedeutet wird [24]. Hier ist vielmehr ein suprafacialer Shift *via* einen Hückel-Zustand zu erwarten ( $52 \rightarrow 53$ ).



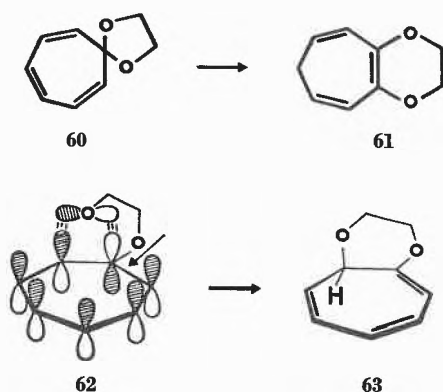
Bei einem jüngeren Versuch, derartige Mechanismen aufzuklären, hat MILLER [25] gefunden, daß das Dienon 54 bei der Behandlung mit Säure drei Umlagerungsprodukte ergibt (55, 56 und 57). Die Verwandtschaft mit der Claisen-Umlagerung ist evident. Tatsächlich kann das Hauptprodukt (55) als Folge der Retro-Claisen-Umlagerung aufgefaßt werden. Es ist bemerkenswert, daß von den zwei anderen Produkten das nicht-allylisch umgelagerte 56 offensichtlich einen Sechs-Elektronen-Hückel-Zustand (vgl. 58) durchlaufen hat, während das





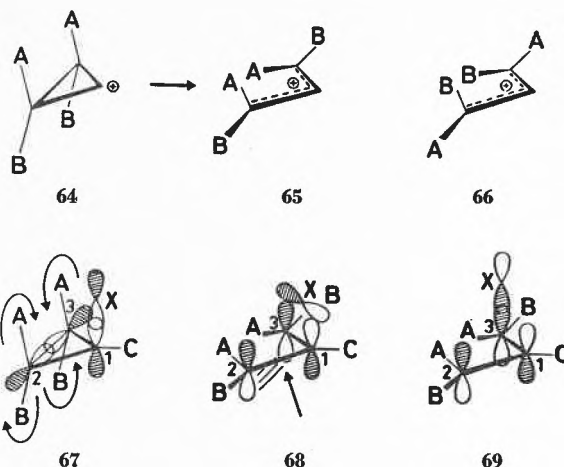
in wesentlich geringerem Ausmaß gebildete, allylisch umgelagerte Produkt 57 möglicherweise über den schwer erreichbaren Möbius-Übergangszustand entstanden ist (vgl. 59).

Wenn Ausgangs- und Zielpunkt einer Wanderung nahe beieinanderliegen, kann die Möbius-Topologie leicht durch Beteiligung beider *p*-Orbitallappen des wandernden Zentrums erreicht werden. Das Produkt (61) der thermischen Umlagerung des Troponäthylenketals (60) läßt sich so leicht verstehen (62 → 63) [26].



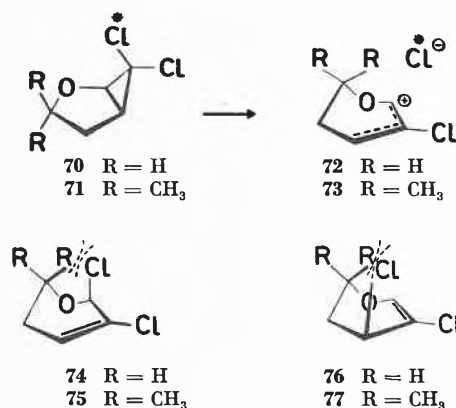
### Zyklische Gruppenverschiebung mit Ringöffnung und Ringschluß

Eine Reaktion, die gewöhnlich als elektrozyklischer Vorgang bzw. als Ringöffnung behandelt wird, ist die thermische Umlagerung des Cyclopropyl- in das Allylkation [27]. Die Woodward-Hoffmann-Regeln sagen aus, daß das Cyclopropylkation (64) auf einem von zwei disrotatorischen Wegen in das Allylkation übergehen kann (65 und 66). Das stellt natürlich eine Idealisierung der experimentellen Situation dar. Was man gewöhnlich beobachtet, ist die Solvolyse eines Cyclopropylderivates, z. B. eines Halogenids oder eines Tosylates, die ein Allyl-derivat liefert [28]. Darüber hinaus machen die Woodward-Hoffmann-Regeln keine direkte Aussage, warum nur einer von zwei disrotatorischen Wegen beschränkt wird, oder in anderen Worten, warum die Konfiguration der austretenden Gruppe die disrotatorische Ringöffnung steuert. Das Konzept der aromatischen Übergangszustände gibt eine befriedigende Antwort auf diese Frage. Da vier Elektronen an der Reaktion beteiligt sind, erlaubt nur eine der Disrotationen (67) die Übertragung des Cyclopropylsubstituenten (X) unter Ausbildung einer Querverbindung, die der Möbius-Topologie gerecht wird (68) [29]. Formal ist der Prozeß 67 → 69 der 1,3-Allyl-Verschiebung (15 → 16) verwandt [29].



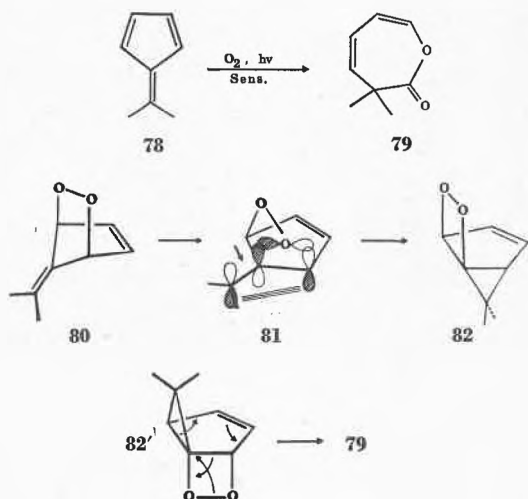
Viele Cyclopropyl-Allyl-Reaktionen verlaufen wahrscheinlich über eine geschwindigkeitsbestimmende, nicht-ionische, synchrone Umlagerung des Cyclopropyl- in das Allylsystem [30].

Unterschiede in den Solvolysegeschwindigkeiten um einen Faktor tausend zwischen der geminalen Dichlorverbindung (70) und ihrem Dimethylderivat (71) sind durch sterische Verzögerung des Ionisationsvorgangs gedeutet worden. Der Austritt des *endo*-Chloridions ( $\text{Cl}^*$ ) sollte dabei durch eine der Methylgruppen behindert sein (71 → 73) [31]. Nun ist aber der Verlust eines Cyclopropylsubstituenten durch Ionisation gerade derjenige Prozeß, der hier begünstigt sein sollte. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit aber von einer nicht-ionischen Umlagerung (70 → 74 + 76 bzw. 71 → 75 + 77) bestimmt wird, dann wird der große Geschwindigkeitsunterschied als Folge der *syn*-quasi-axialen Methyl-Chlorid-Wechselwirkung verständlich.



Eine Umkehr der Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung liegt wahrscheinlich bei der Photooxidation des Dimethylfulvens (78) vor. Produkt ist das siebengliedrige Lacton (79) [32]. Die erste Stufe ist das Produkt 80. Die Sauerstoffbrücke in 80 wird zur austretenden Gruppe und wird von der Allylposition auf ein Kohlenstoffatom übertragen, das im Zuge des disrotatorischen Ringschlusses der allylischen Enden zum Cyclopropylkohlen-

stoffatom wird (80 → 82). Auch hier wieder wird der Möbius-Zustand durch vier reagierende Elektronen besetzt, was vermutlich zur Bildung von 82 führt. 82 lagert sich dann in 79 um.

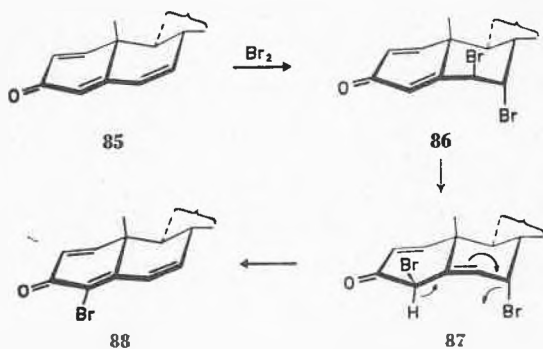


#### Cycloeliminierungen und intermolekulare Gruppenübertragungen

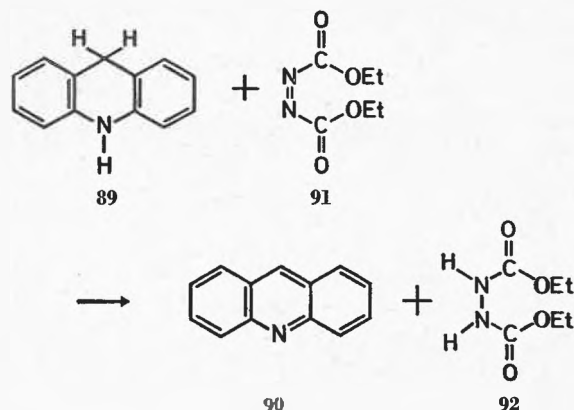
Die Leichtigkeit, mit der das verbrückte bityclische Molekül (83) beim Erhitzen in das Dien (84) übergeht, ist wahrscheinlich durch einen synchronen Verlust von Halogenwasserstoff in einem Sechs-Elektronen-Übergangszustand bedingt. Die starre Geometrie des Molekülskeletts platziert dabei die Elemente des Halogenwasserstoffs in eine für die *cis*-Eliminierung günstige Anordnung [33, 34].



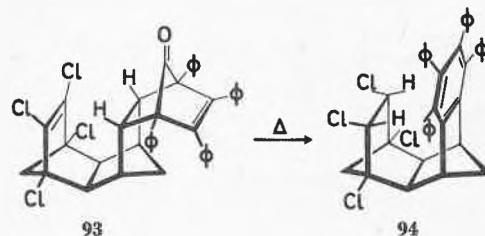
In der Tat erklärt ein solcher Mechanismus den Verlauf der thermischen Dehydrobromierung des aus dem Trienon (85) erhaltenen Dibromids (86). In einer suprafacialen Allyl-Verschiebung geht aus dem diaxialen Dibromid (86) das Dibromid 87 hervor. Letzteres verliert in einer 1,4-*cis*-Eliminierung Bromwasserstoff unter Bildung von 88 [35].



Ein verwandter zyklischer Prozeß ist die unter intermolekularer Wasserstoffübertragung erfolgende Aromatisierung von Acridan (89) zu Acridin (90), bei der Azodicarbonester (91) zu Hydrazodicarbonester (92) reduziert wird [36].

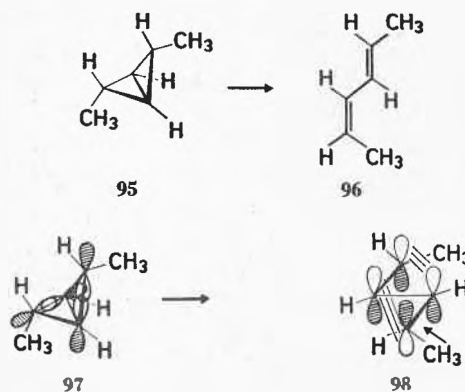


Die Verbindung 93 geht in einer transannularen Version des zuletzt genannten Prozesses eine doppelte Eliminierung ein [37]. Der Verlust von Kohlenmonoxid führt zum 1,3-Cyclohexadienderivat. In einer intramolekularen Reaktion wird dann ein Molekül Wasserstoff unter Aromatisierung auf die wartende Doppelbindung übertragen (94).



#### Bicyclobutan und überbrückte Bicyclobutane

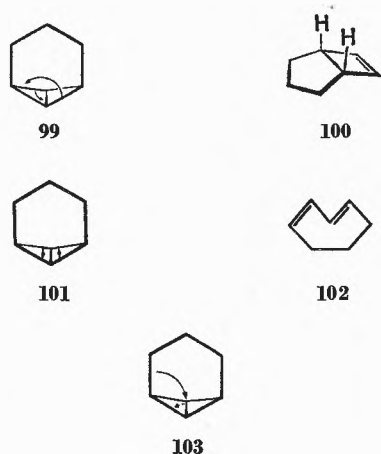
Die thermische Isomerisierung von Bicyclo[1.1.0]butan zu Butadien verläuft stereospezifisch; das *cis*-Dimethylderivat (95) liefert das *trans-cis*-2,4-Hexadien (96) [38]. Dieser Befund läßt sich am besten durch die für eine Vier-Elektronen-Reaktion erforderliche Möbius-Topologie (98) verstehen. Um eine ungerade Anzahl von



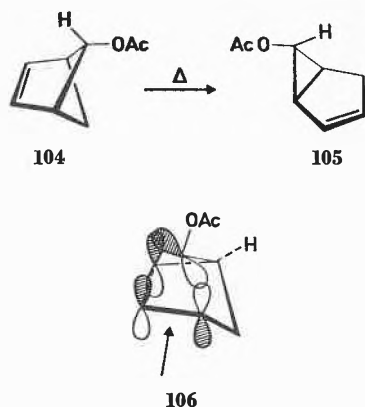
Vorzeicheninversionen zu erreichen, muß sich eine Bindung disrotatorisch und eine zweite konrotatorisch öffnen (97 → 98).

Für das *cis*-verbrückte Bicyclo[1.1.0]butan-Derivat (99) führt dieser Möbius-Übergangszustand direkt zum richtigen Produkt, nämlich *cis*-Bicyclo[3.2.0]hepten-6 (100) [39].

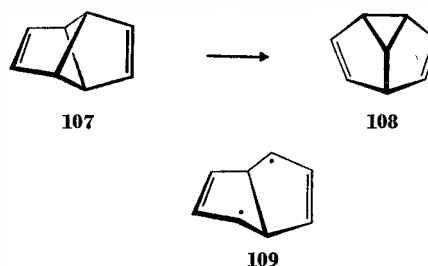
Ein anderer Vorschlag zum Reaktionsablauf [39, 40] erscheint weniger plausibel angesichts der erheblichen Spannungen, die das Molekül auf sich nehmen müßte (101), um die postulierte Zwischenstufe 102 zu bilden, die sich dann konrotatorisch zu 100 schließen soll.



Ein weiterer Mechanismus (103), der zum gleichen Ziel führen würde, ist aus konfigurativen Gründen unwahrscheinlich; das formal nukleophil angegriffene Brückenkopfatom kann die Inversion nicht mehr eingehen, denn es ist bereits umgeklappt, und folglich kann die Wanderung nicht mehr stattfinden. Wenn das Molekülskelett dagegen konfigurativ anpassungsfähig genug ist, kann ein 103 nach 100 analoges Umklappen eintreten. Tatsächlich ist dieser zuletzt genannte Fall nichts weiter als die Umkehr desjenigen Prozesses, der die thermische Umlagerung von Bicyclo[2.1.1]hexenylacetat (104) zu 105 erklärt, die unter Inversion abläuft. Hier wird ersichtlich ein Möbius-Zustand (106) durchlaufen [41, 42].



Trotz verlockender struktureller Ähnlichkeit kann die Umlagerung von Tricyclo[3.3.0.0<sup>2,6</sup>]octadien-3,7 (107) in Semibullvalen (108) [43] nicht nach einem ähnlichen Mechanismus erfolgen, denn hier kann das wandernde Kohlenstoffatom keine Inversion mehr eingehen. Der ursprünglich auf Analogie zur Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung [44] basierende Vorschlag, daß die Reaktion über die diradikalische Zwischenstufe (109) abläuft [43 c], ist inzwischen experimentell bestätigt worden [45].

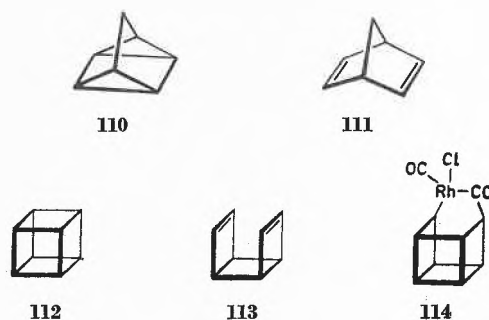


### Metallkatalyse «nicht-erlaubter» Prozesse

Gegenwärtig häufen sich die Beispiele, daß geometrisch gehinderte und topologisch verbotene Reaktionen durch bestimmte Metallionen katalysiert werden können. Hierbei zeichnen sich zwei Reaktionsklassen ab, welche durch das Verhalten von Rhodium- und Silberkatalysatoren gekennzeichnet werden.

Die Umlagerung von Quadrizyklen (110) in Norbornadien (111) ist thermisch ungünstig, da das Molekülskelett den erforderlichen Möbius-Übergangszustand nicht zuläßt. Unter dem Einfluß von Rhodiumkatalysatoren, z. B.  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$  oder  $\text{Rh}_2(\text{norbornadien})_2\text{Cl}_2$ , findet die Isomerisierung jedoch leicht statt [46]. Ähnliches Verhalten zeigt das Cuban (112), das sich unter dem Einfluß des zuletzt genannten Rhodiumkatalysators in das *syn*-Tricyclooctadien (113) umlagert. Diese Prozesse sind jedoch, wie man heute weiß, keine Synchronreaktionen. Die Isolierung von Zwischenstufen wie 114 [47] hat gezeigt, daß die Öffnung gespannter CC-Bindungen hier mit einer oxidativen Addition an das Rhodium einhergeht.

Im Gegensatz dazu führt die Katalyse durch Silberionen zu einem anderen Typ von Produkten und damit zu einer anderen Schlußfolgerung. Das Beispiel des Cubans (112) demonstriert diesen Verhaltenswechsel ein-



drucksvoll. Es besitzt zwei Möglichkeiten für «Vier-Elektronen-Umlagerungen», nämlich die vorstehend zitierte Reaktion zu 113 und die Umlagerung zum Cunean (115), die dem Verhalten des Bicyclo[1.1.0]butans ähnelt. Die beachtliche thermische Stabilität des Cubans [48] geht wiederum darauf zurück, daß die topologischen Voraussetzungen für die Umlagerung, nämlich die gleichzeitige konrotatorische und disrotatorische Öffnung zweier Bindungen, vom Skelett nicht zugelassen werden. Katalytische Mengen an Silbertetrafluorborat heben diese Einschränkung jedoch auf, so daß die Reaktion unter milden Bedingungen abläuft [49]. Eine Erklärung hierfür ist die Annahme, daß durch die Komplexierung des Cubans die Antiaromatizität des Hückel-Übergangszustandes aufgehoben wird, denn nur dieser ist mit der Geometrie des Moleküls verträglich.



Diese Interpretation findet eine Stütze im Verhalten des Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptans (116) bei der Behandlung mit Silberionen [50]. Das Umlagerungsprodukt ist *cis-cis*-1,3-Cycloheptadien (117) und nicht *cis-trans*-1,3-Cycloheptadien (102) bzw. dessen Zyklisierungsprodukt (100), das für einen Möbius-Übergangszustand zu erwarten wäre. Die Katalyse führt hier also unter grundlegender Änderung des stereochemischen Ergebnisses zu dem Produkt, das dem Hückel-Übergangszustand entspricht.



### Schlußbemerkungen

Im vorliegenden Artikel wurden die Beispiele frei gewählt. Photochemische Reaktionen wurden dabei nicht behandelt, obwohl für sie zumindest im Prinzip die «umgekehrten» Regeln gelten, denn die Photoanregung eines Hückel-Zustandes führt zu einem Zustand der Möbius-Topologie bevorzugt und umgekehrt [5]. Allerdings wird heute immer deutlicher, daß photochemische Reaktionen nicht in dem gleichen Maße vorhersagbar sind wie thermische Prozesse und daß man zu verfeinerten Berechnungen gezwungen ist [51].

### Dankwort

Unser Dank für hilfreiche Diskussionen gilt den Herren Professoren H. E. ZIMMERMAN und M. S. J. DEWAR. Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für finanzielle Unterstützung (Projekt 2.236.69).

### Literatur

- [1] a) K. FUKUI und H. FUJIMOTO, *Mechanisms of Molecular Migrations*, Band 2 (B.S. THYAGARAJAN, Ed.), J. Wiley and Sons, Inc., 1969; b) K. FUKUI, *Topics in Current Chemistry*, Band 5, Nr. 1, Springer-Verlag, Berlin 1970.
- [2] a) R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN, *Angew. Chem.* 81 (1969) 797; b) R. HOFFMANN und R. B. WOODWARD, *Science* 167 (1970) 825; c) N. T. ANH, *Les Règles de Woodward et Hoffmann*, Ediscience, Paris 1970; d) S. I. MILLER, *Advances Physic. Org. Chem.* 6 (1968) 185.
- [3] M. G. EVANS, *Trans. Faraday Soc.* 35 (1939) 824.
- [4] M. J. S. DEWAR, *Ann. Rep. Chem. Soc.* 48 (1951) 132.
- [5] M. J. S. DEWAR, *Tetrahedron Suppl.* 8, Part 1 (1966) S. 75. M. J. S. DEWAR, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, 1969.
- [6] a) H. E. ZIMMERMAN, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 1564, 1566; b) H. E. ZIMMERMAN, D. S. CRUMRINE, D. DÖPF und P. S. HUYFFER, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 434; c) H. E. ZIMMERMAN, *Science* 163 (1966) 837; d) H. E. ZIMMERMAN, *Angew. Chem.* 81 (1969) 45.
- [7] Diese Regeln lassen sich auch mit Hilfe der Valence-Bond-Methode ableiten. J. J. C. MULDER und L. J. OOSTERHOFF, *Chem. Comm.* 1970, 305.
- [8] O. S. TEE, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 7144.
- [9] a) J. E. WILLIAMS, V. BUSS, L. C. ALLEN, P. V. R. SCHLEYER, W. A. LATHAN, W. J. HEHRE und J. A. POPE, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 2141; b) D. T. CLARK und D. M. J. LILLEY, *Chem. Comm.* 1970, 549, 1042; c) G. V. PFEIFFER und J. G. JEWETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 2143.
- [10] P. V. R. SCHLEYER, L. K. M. LAM, D. J. RABER, J. L. FRY, M. A. MCKERVEY, J. R. ALFORD, B. D. CUDDY, V. G. KEIZER, H. W. GELUK und J. L. M. A. SCHLATMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 5246.
- [11] J. A. BERSON, J. H. HAMMONS, A. W. MCROWE, R. G. BERGMAN, A. REMANICK und D. HOUSTON, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 2561.
- [12] a) J. J. BEGGS und M. B. MEYERS, *J. Chem. Soc. (B)* 1970, 930; b) J. W. LINNETT in P. D. BARTLETT, *Non-classical Ions*, W. A. Benjamin, New York 1965, S. 457.
- [13] a) Z. B. G. E. GREAM, *Rev. Pure Appl. Chem. (Australien)* 16 (1966) 25; b) S. WINSTEIN, E. CLIPPINGER, R. HOWE und E. VOGELFANGER, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 376; c) H. C. BROWN, *Chem. in Britain* 2 (1966) 199; d) Zu Browns und Winsteins Kation und zum kantenprotonierten Nortricyclen s. G. A. OLAH und A. M. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 3954, 3956; G. KLOPMAN, *ebenda* 91 (1969) 89; J. M. BROWN und M. C. MCIVOR, *Chem. Comm.* 1969, 238; R. E. LEONE und P. V. R. SCHLEYER, *Angew. Chem.* 82 (1970) 889.
- [14] S. WINSTEIN, *Quart. Rev.* 23 (1969) 141; R. HOFFMANN, *Accounts Chem. Res.* 4 (1971) 1.
- [15] a) M. BARTHÉLÉMY und Y. BESSIÈRE-CHRÉTIEN, *Tetrahedron Letters (London)* 1970, 4265; b) C. CUPAS und W. S. ROACH, *Chem. Comm.* 1969, 1486.
- [16] J. A. BERSON, *Angew. Chem. (internat. Ed.)* 7 (1968) 779.
- [17] a) D. T. HILL, Dissertation, Temple University, Philadelphia (Pa.) 1969; b) C. W. JEFFORD, S. MAHAJAN, J. WASLYN und B. WAEGELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 2183.
- [18] M. REY, U. A. HUBER und A. S. DREIDING, *Tetrahedron Letters (London)* 1968, 3583; W. J. BAILEY und R. A. BAYLOUNY, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 3476.
- [19] A. SWEENEY, unveröffentlicht.
- [20] J. E. BALDWIN und J. E. BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 3647.
- [21] R. C. COOKSON und J. E. KEMP, *Chem. Comm.* 1971, 385.
- [22] a) C. W. JEFFORD, A. SWEENEY, D. T. HILL und F. DELAY, *Helv. Chim. Acta*, im Druck. b) C. W. JEFFORD, S. N. MAHAJAN und J. GUNSHER, *Tetrahedron* 24 (1968) 2921.
- [23] H. L. GOERING und R. R. JOSEPHSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 2779.
- [24] R. B. WOODWARD in *Perspectives in Organic Chemistry* (A. TODD, Ed.), Interscience, New York 1956.
- [25] a) B. MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 6246, 6252; b) K. LAI und B. MILLER, *Chem. Comm.* 1970, 1072.
- [26] T. FUKUNAGA, T. MAKI, Y. AKASAKI und R. SUZUKI, *Tetrahedron Letters (London)* 1970, 2975.
- [27] R. B. WOODWARD und R. HOFFMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* 87 (1965) 395.

- [28] U. SCHÖLLKOPF, *Angew. Chem.* 80 (1968) 603.  
 [29] C. W. JEFFORD, *Chimia* 24 (1970) 357.  
 [30] a) L. GATLIN, R. E. GLICK und P. S. SKELL, *Tetrahedron* 21 (1965) 1315; b) I. FLEMING und E. J. THOMAS, *Tetrahedron Letters*, im Druck.  
 [31] R. C. DeSELMS und U. T. KREIBICH, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 3659.  
 [32] G. OHLOFF, K. H. SCHULTE-ELTE und W. SKORIANETZ, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.  
 [33] C. W. JEFFORD, S. MAHAJAN, R. T. MEDARY, W. WOJNAROWSKI, B. WAEGELL und K. C. RAMEY, *Chem. Comm.* 1967, 310.  
 [34] Eine nicht-synchrone Ausnahme siehe bei R. K. HILL und G. R. NEWKOME, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 5893; D. K. ONDERKA und H. G. FLOSS, *ebenda* 91 (1969) 5894.  
 [35] M. KOCÓR und M. GUMULKA, *Tetrahedron Letters (London)* (1970) 3227.  
 [36] R. M. ACHESON und C. W. JEFFORD, *J. Chem. Soc.* 1956, 2676.  
 [37] K. MACKENZIE, *J. Chem. Soc. (C)* 1969, 1784.  
 [38] G. L. CLOSS und P. E. PFEFFER, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 2452.  
 [39] a) K. B. WIBERG und G. SZEIMIES, *Tetrahedron Letters (London)* 1968, 1235; b) siehe 2 a) dort S. 829.  
 [40] L. A. PAQUETTE, G. R. ALLEN und R. P. HENZEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 7002.  
 [41] a) S. MASAMUNE, S. TAKADA, N. NAKATSUKA, R. VUKOV und E. N. CAIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 4322; b) F. T. BOND und L. SCERBO, *Tetrahedron Letters (London)* 1968, 2789.  
 [42] Ein ähnlicher Prozeß könnte für die Bildung von 7-anti-Methyl-7-syn-brom-norbornen aus 7,7-Dibrombicyclo[4.1.0]hepten-2 bei der Behandlung mit Methylolithium verantwortlich sein. L. SKATTEBØL, *Tetrahedron* 23 (1967) 1107.  
 [43] a) J. MEINWALD und H. TSURUTA, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 5877; b) J. MEINWALD und D. SCHMIDT, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 5877; c) H. E. ZIMMERMAN, J. D. ROBBINS und J. SCHANTL, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 5878.  
 [44] M. R. WILLCOTT und V. H. CARGLE, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 723.  
 [45] a) P. H. MAZZOCHI und H. J. TAMBURIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 7220; b) H. M. FREY und R. G. HOPKINS, *J. Chem. Soc. (B)* 1970, 1410.  
 [46] L. CASSAR und J. HALPERN, *Chem. Comm.* 1970, 1082.  
 [47] L. CASSAR, P. E. EATON und J. HALPERN, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 3515.  
 [48] B. D. KYBETT, S. CARROLL, P. NATALIS, D. W. BONNELL, J. L. MARGRAVE und J. L. FRANKLIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 626.  
 [49] a) L. CASSAR, P. E. EATON und J. HALPERN, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 6366; b) L. A. PAQUETTE und J. C. STOWELL, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 2584; L. A. PAQUETTE, *ebenda* 92 (1970) 5765.  
 [50] L. A. PAQUETTE, G. R. ALLEN und R. P. HENZEL, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 7002.  
 [51] W. T. A. M. VAN DER LUGT und L. J. OOSTERHOFF, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 6042.

## 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

## Coccinellin, the Defensive Alkaloid of the Beetle *Coccinella septempunctata*\*

### Summary

Coccinellin, the defensive alkaloid of the beetle *Coccinella septempunctata* L., is shown by spectroscopic methods to be the new tricyclic derivative I (or III).

Efficient chemical defense is provided to the common ladybug *Coccinella septempunctata* L. by the N-oxide alkaloid coccinellin (I)  $C_{13}H_{23}NO^1$  whose empirical formula was established by high-resolution mass spectrometry (calculated for  $C_{13}H_{23}NO$ :  $m/e$  209.1779; found: 209.1777). Both reduction with ferrous sulphate and catalytic hydrogenation over  $PtO_2$  in methanol converted I into the parent alkaloid precoccinellin (II)  $C_{13}H_{23}N$  which is also present in the haemolymph of the insect. Oxidation of II with monoperphthalic acid yielded I, thus confirming the relationship between the two compounds. Besides the presence of a  $M^{+}-1$  peak, the mass spectrum of II is devoid of characteristic fragmentation pattern and consists mainly in the loss of 15 followed by several losses of 14 mass units.

The NMR spectra of I and II in  $CDCl_3$  show the presence of one methyl group appearing as an ill-resolved doublet at 1.00 and 0.96 ppm respectively. No olefinic

or N-H protons are present. In the absence of any indication of unsaturation, coccinellin has then to be tricyclic. Precoccinellin (II) readily forms an iodomethylate whose NMR spectrum shows a complex absorption of three protons at 4.17 ppm, thus indicating the presence of only three protons vicinal to the tertiary nitrogen atom.

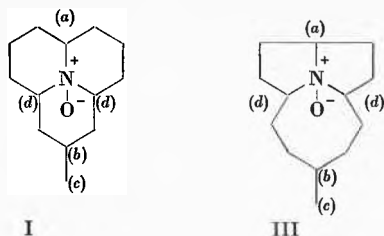
Coccinellin is devoid of optical activity even at short wavelengths. This might be interpreted in terms of either a racemic mixture or a compound possessing a plane of symmetry (the presence of a center of symmetry is excluded since the compound contains only one methyl group). In this case, the nitrogen atom, one of its neighbouring carbons and the  $-CH-CH_3$  group must all necessarily lie in the plane of symmetry.

The existence of such an element of symmetry was established by  $^{13}C$  nuclear magnetic resonance of I, which afforded a strikingly simple spectrum. At 22.63 MHz, the proton decoupled spectrum consists in three singlets of relative intensity 1 at 18.7 (a), 47.1 (b), and 56.4 (c) ppm and five singlets of relative intensity 2 at 3.7 (d), 41.8 (e), 50.2 (f), 52.0 (g) and 59.4 (h) ppm, upfield from the peak of chloroform. In the off-resonance spectrum (ORCWD), (c) appears as a quadruplet, (e), (f), (g) and (h) as triplets and (a), (b) and (d) as

\* Received July 26, 1971.

<sup>1</sup> B. TURSCH, D. DALOZE, M. DUPONT, J. M. PASTEELS and M. C. TRICOT, *Experientia*, in press.





doublets. Their chemical shift, their multiplicity and their relative intensity show that (d) corresponds to two  $-\text{CH}$  and (a) to one  $-\text{CH}$  adjacent to the nitrogen atom, with (a) being in the plane of symmetry together

with the methyl group (c) and its neighbouring  $-\text{CH}$  (b). Peaks (e), (f), (g) and (h) each correspond to pairs of symmetrical methylene groups.

The above arguments strongly suggest structure I for coccinellin, yet alternate structures like III cannot be excluded by our present data. This problem together with the isolation and structure elucidation of other coccinellid alkaloids is under progress in our laboratories.

B. TURSCH, D. DALOZE, M. DUPONT, C. HOOTELE,  
M. KAISIN, J. M. PASTEELS and D. ZIMMERMANN  
Université Libre de Bruxelles, Brussels (Belgium)

## Darstellung und Charakterisierung der vier isomeren [2.2](2,5) Pyridinophane\*

### Summary

The Hofmann-1,6-elimination reaction of 2-methyl-picolinyl(5)-trimethylammonium hydroxide led to a mixture of isomeric [2.2](2,5)pyridinophanes in good yield. All four possible isomers are separated by gas chromatography in pure state. The  $^1\text{H-NMR}$  spectra of [2.2](2,5)pyridinophanes show pseudo-geminal and pseudo-ortho downfield shifts.

Wir haben kürzlich<sup>1</sup> über den Verlauf der Hofmann-1,6-Eliminierung mit 5-Methyl-picolinyl(2)-trimethylammoniumhydroxid berichtet. Dabei zeigte sich, daß – neben geringen Mengen der zyklischen Dimeren des Eliminierungsproduktes – überraschenderweise hauptsächlich (67 bis 93%) der  $\beta$ -Äther I entsteht. Aus diesem Resultat wurde auf eine vorwiegend polare Struktur des Eliminierungsproduktes geschlossen.

Der  $\beta$ -Äther I wurde nun nach der in Formelschema 1 angegebenen Reaktionsfolge in das Hydroxid IV übergeführt. Die gaschromatographische Auftrennung der bei der Eliminierungsreaktion aus IV entstehenden Reaktionsprodukte ergibt, daß in diesem Falle (vgl. unsere Versuche mit dem isomeren Hydroxid, 1. Mitteilung dieser Reihe<sup>1</sup>) die zyklischen Dimere V in wesentlich größerer Ausbeute entstehen. Besonders hingewiesen sei auch auf die Beobachtung, daß die Eliminierungsreaktion mit den zwei isomeren Ammonium-hydroxiden zu dem gleichen  $\beta$ -Äther (I) und dem gleichen  $\beta$ -Alkohol (VI) führt.

Tabelle 1 zeigt die Auswertung einer gekoppelten Gaschromatographie/Massenspektrometrie eines repräsentativen Versuches. Die neue Versuchsanordnung erlaubt nun die Abtrennung aller vier möglichen [2.2](2,5)-Pyridinophane in reiner Form. Es war anzunehmen, daß

Tabelle 1. Gekoppelte Gaschromatographie/Massenspektrometrie

Kolonne: 2 m/ $\varnothing$  0,2 cm, XE 60 3% auf Gaschrom Q80/100 KT 180°,  $\text{N}_2$ -Strom, 14 ml/min

| Retentionszeit<br>min | Masse<br>m/e | Flächenprozent | Struktur     |
|-----------------------|--------------|----------------|--------------|
| 1,5                   | 123          | 10,0           | VI           |
| 4,0                   | 169          | 0,5            | ?            |
| 10,0                  | 210          | 17,0           | $\text{V}_a$ |
| 11,2                  | 210          | 24,8           | $\text{V}_b$ |
| 13,3                  | 210          | 14,2           | $\text{V}_c$ |
| 16,2                  | 228          | 28,0           | I            |
| 24,5                  | 210          | 5,5            | $\text{V}_d$ |

Eliminierung: in Toluol

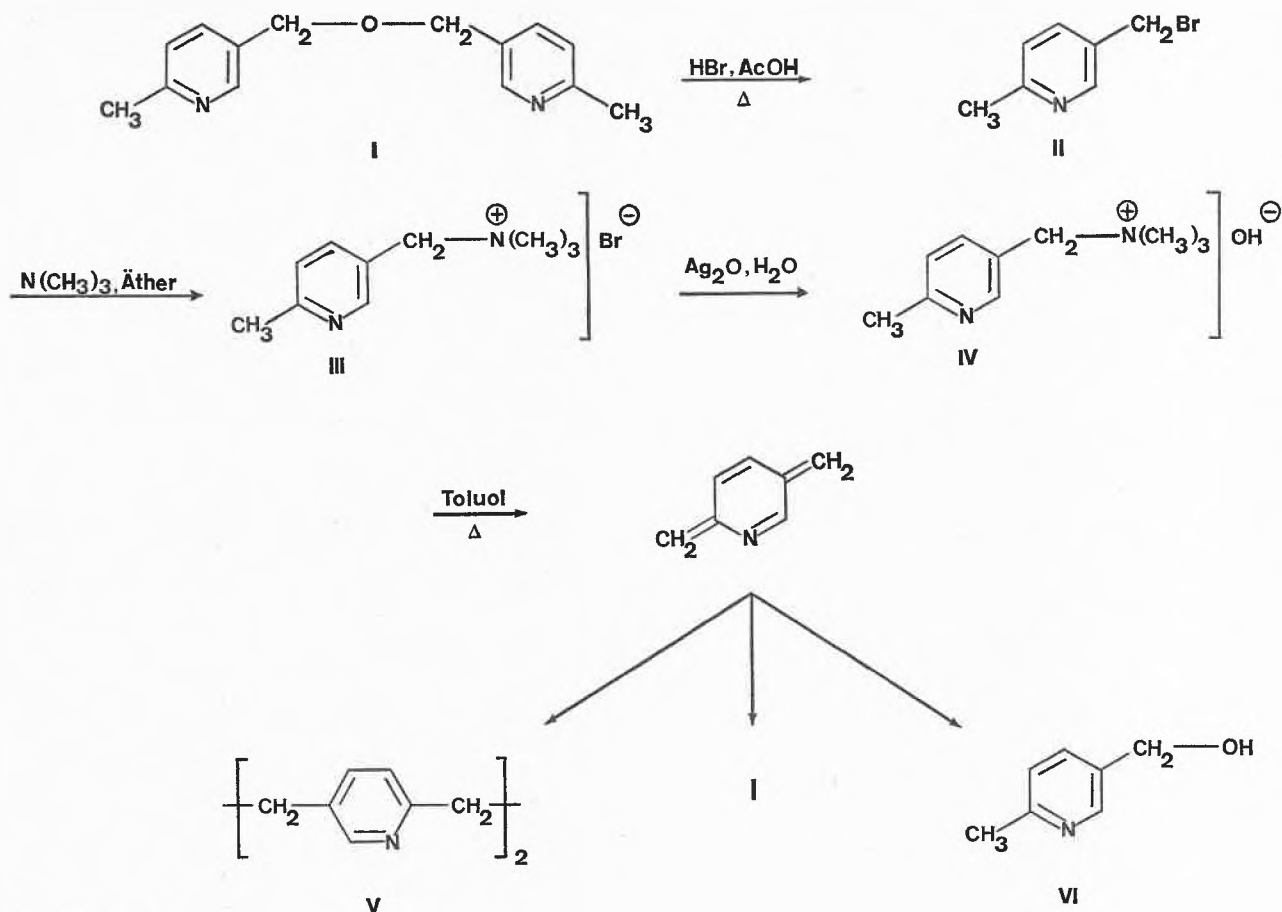
Peaks mit Retentionszeiten unterhalb 1,5 wurden bei der Berechnung der Flächenprozentage nicht berücksichtigt.

die Retentionszeiten der vier Ringsysteme  $\text{V}_a$ ,  $\text{V}_b$ ,  $\text{V}_c$  und  $\text{V}_d$  mit steigender Polarität größer werden, so daß sich aus diesen Werten ein erster Hinweis auf die in Formelschema 2 vorgeschlagene Strukturzuordnung ergab.

Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der [2.2](2,5)Pyridinophane kann eine zwanglose Strukturzuordnung abgeleitet werden. Das für 2,5-Lutidin charakteristische Aufspaltungsmuster im aromatischen Bereich bleibt bei den zyklischen Dimeren erhalten. In Tabelle 2 sind diese NMR-Daten neben denjenigen von 2,5-Lutidin aufgeführt. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen für die Protonen a, b und c in den vier isomeren Ringsystemen mit den entsprechenden Signalen für 2,5-Lutidin zeigt die erwartete diamagnetische Verschiebung. Als Verschiebungsdifferenzen ( $\delta_{\text{Lut}} - \delta_{\text{Dimeres}}$ ) erhält man charakteristische Werte um 0,2, 0,4 und 0,6 ppm, welche, wie die in Formelschema 2 eingetragenen Zahlenwerte zeigen, unabhängig von der o-, m- und p-Stellung im

\* Azaanaloga der Paracyclophane, 2. Mitteilung. Eingegangen am 14. August 1971.

<sup>1</sup> J. BRUHIN und W. JENNY, *Chimia* 25 (1971) 238.



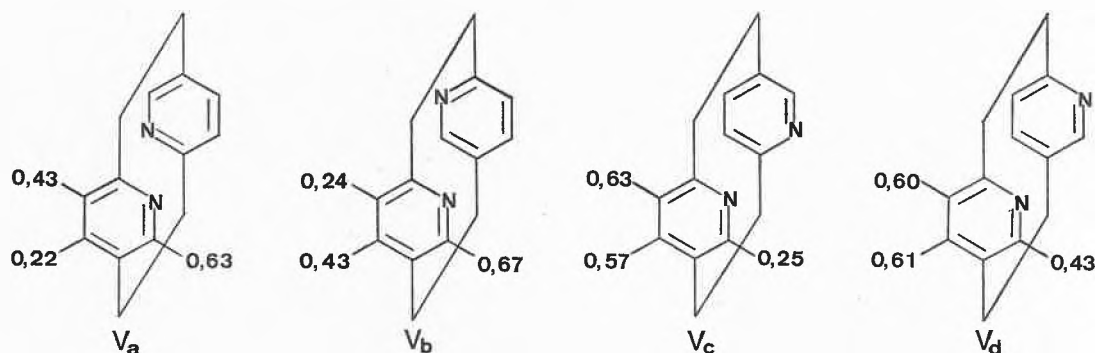
Formelschema 1

entsprechenden Pyridinring sind. Es drängt sich die Annahme auf, daß das N-Atom des gegenüberliegenden Pyridinringes im Sinne einer Verminderung der Abschirmung wirksam ist. Dieser Effekt ist abhängig vom Abstand des Protons zum N-Atom im Nachbarkern. Er ist bei pseudo-geminaler Stellung am größten, in der pseudo-*ortho*-Stellung aber auch noch deutlich erkennbar (vgl. Tabelle 3). Aufgrund dieser Überlegungen ergibt sich also für die neuen Ringsysteme die in Formelschema 2 gezeigte Strukturzuordnung. Eine genauere Analyse

der durch die aliphatisch gebundenen Brückenprotonen erzeugten Multiplette ist noch im Gange.

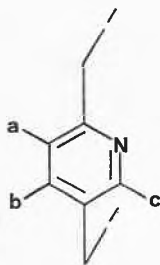
Alle vier [2.2](2,5)Pyridinophane ergeben Massenspektren mit intensiven Molekel-Ionen-Peaks ( $m/e$  210) und sehr ähnlicher Fragmentierung. Der Peak bei der halben Masse ( $m/e$  105) hat ungefähr die gleiche Intensität wie der Molekel-Ionen-Peak.

Die nahe Verwandtschaft der vier Isomere geht auch eindeutig aus den UV-Spektren hervor. Ein Vergleich mit dem UV-Spektrum von 2,5-Lutidin in Cyclohexan



Formelschema 2. Struktur der [2.2](2,5)Pyridinophane und diamagnetische Verschiebung der aromatisch gebundenen Protonen (bezogen auf 2,5-Lutidin)

Tabelle 2. Chemische Verschiebung der Protonen in den [2,2]-(2,5)Pyridinophanen. Spektren aufgenommen in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internem Standard (100 MHz,  $\delta$  in ppm)



|             | $H_a^e$ | $H_b^f$ | $H_c^g$ |
|-------------|---------|---------|---------|
| 2,5-Lutidin | 7,00    | 7,35    | 8,30    |
| $V_a$       | 6,57    | 7,13    | 7,67    |
| $V_b$       | 6,76    | 6,92    | 7,63    |
| $V_c$       | 6,37    | 6,78    | 8,05    |
| $V_d$       | 6,40    | 6,74    | 7,87    |

<sup>e</sup> Doublett ( $J_{ab}$  7,8 Hz).

<sup>f</sup> Quartett ( $J_{bc}$  2,0 Hz).

<sup>g</sup> Doublett.

zeigt die erwartete bathochrome Verschiebung der langwelligen Banden.

Die aufgefundene Gesetzmäßigkeit über die Beeinflussung der chemischen Verschiebung von Protonen in pseudo-geminaler Stellung zu Pyridin-N-Atomen erlaubt

Tabelle 3. Diamagnetische Verschiebung der aromatisch gebundenen Protonen in den vier [2,2] (2,5)Pyridinophanen, bezogen auf die chemischen Verschiebungen in 2,5-Lutidin ( $\delta$  in ppm)

|       | pseudo-geminal | pseudo-ortho | pseudo-meta | pseudo-para |
|-------|----------------|--------------|-------------|-------------|
| $V_a$ | 0,22           | 0,43         | 0,63        | —           |
| $V_b$ | 0,24           | 0,43         | —           | 0,67        |
| $V_c$ | 0,25           | —            | 0,57        | 0,63        |
| $V_d$ | —              | 0,43         | 0,60        | 0,61        |

Voraussagen zu den NMR-Spektren sterisch ähnlich aufgebauter Heterophane. Wir beschäftigen uns darum momentan mit der Synthese von [2] Paracyclo [2] (2,5)-pyridinophan, Pyrimidinophanen, Pyrazinophanen und Pyridazinophanen.

Wir danken den Herren Dr. H. ABEGG, F. RASCHDORF und G. GRASS (CIBA-GEIGY AG, Basel) für gaschromatographische Untersuchungen. Den Herren Dr. H. FUHRER, Dr. G. RIST und PD Dr. R. F. ZUERCHER (CIBA-GEIGY AG, Basel) sind wir für die Beratung bei der Interpretation der NMR-Spektren zu großem Dank verpflichtet.

J. BRUHIN und W. JENNY \*

Institut für organische Chemie der Universität Bern  
und CIBA-GEIGY AG, Basel,  
Forschungslaboratorien der Division Farbstoffe

\* Anfragen sind zu richten an W. J., CIBA-GEIGY AG, Basel.

## Chronik

### Ehrungen

DUILIO ARIGONI, Professor für organische Chemie an der ETH Zürich, ist von der Accademia dei Lincei in Rom für seine Arbeiten auf dem Gebiet der bioorganischen Chemie der Cannizzaro-Preis 1971 zugesprochen worden. Diese Auszeichnung hatten bisher zwei Schweizer erhalten, nämlich die beiden Nobelpreisträger PAUL KARRER und LEOPOLD RUZICKA.

Professor emeritus Dr. OTTO JAAG, ehemals Direktor der Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, EAWAG, wurde von der Hochschule St. Gallen der Titel eines Dr. oec. ehrenhalber verliehen in Anerkennung seiner für Wirtschaft und Gesellschaft gleichermaßen bedeutungsvollen, unermüdlichen Bemühungen zum Schutze unserer Umwelt.

Die Mexikanische Chemische Gesellschaft ernannte Prof. Dr. O. JEGGER, ETH Zürich, zu ihrem Ehrenmitglied.

Dr. ROBERT SCHWYZER, Professor für Molekularbiologie an der ETH Zürich, wurde mit der Bronzemedaille der Société de Chimie biologique de France ausgezeichnet.

Universität Basel. Dr. phil. KASPER KIRSCHNER, zur Zeit Gastprofessor an der Stanford University (California), wurde als Professor für Biophysik am Biozentrum Basel gewählt.

Universität Bern. An der medizinischen Fakultät wurde Prof. Dr. HARALD REUTER auf Beginn des Wintersemesters zum Ordinarius ad personam für Pharmakologie befördert.

Universität Zürich. PD Dr. HANS J. BRANDENBERGER, Leiter der Chemischen Abteilung am Gerichtlich-medizinischen Insti-

tut, wurde von der Boston University in den USA und von der Laval University in Québec (Canada) als Gastprofessor eingeladen. Er wird sich insgesamt drei Monate an den genannten Orten aufhalten. — PD Dr. sc. math. HANS BÜHLMANN wurde zum Titularprofessor ernannt.

ETH Zürich. Der Bundesrat wählte auf den 1. Oktober 1971 Dr. sc. techn. ZDENKO PUHAN, zur Zeit Abteilungsleiter bei der Firma Corn Products Company Europe, zum ordentlichen Professor für Milchwissenschaft.

EPF Lausanne. Es wurden gewählt: Dr. MICHEL ANDRÉ zum ordentlichen Professor für Mathematik sowie DOMINIQUE DE WERRA und PETER NUESCH zu außerordentlichen Professoren für Mathematik.

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neue Mitglieder

Dr. Bernhard Stofer, Untere Hardegg 2, 4600 Olten  
Hans-Ulrich Schellenberg, dipl. Chem. HTL, Minervastraße 17,  
8032 Zürich

Frau Ursula Mauch-Widmer, dipl. Chem. HTL, Waldegg 179,  
3911 Oberlunkhofen

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

## Informationen

**Schweizerische Chemische Gesellschaft.** Am 9. Oktober findet im Rahmen der Jahresversammlung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Fribourg die Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft statt.

**Interkama '71.** In Düsseldorf findet vom 14. bis 20. Oktober 1971 die 5. Interkama, Ausstellung für Meßtechnik und Automatik, in Verbindung mit einem internationalen Kongreß statt. Außerdem werden – als Bindeglied zwischen Wissenschaft und Praxis – von den ausstellenden Firmen Kurse durchgeführt. Das Kongreßprogramm, ein Verzeichnis der Firmen, welche Instrumentenkurse veranstalten, sowie der Messekatalog zum Preise von DM 8,- können angefordert werden bei der Düsseldorfer Messegesellschaft mbH, NOWEA, Postfach 10 203, D-4 Düsseldorf.

**2. IFAC-Symposium.** Unter der Schirmherrschaft der International Federation of Automatic Control (IFAC) organisiert die VDI-Fachgruppe Regelungstechnik vom 11. bis 13. Oktober 1971 in Düsseldorf ein 2. IFAC-Symposium über Technische Mehrgrößen-Regelsysteme. Für nähere Auskunft und Unterlagen für die Anmeldung wende man sich an die VDI/VDE-Fachgruppe Regelungstechnik, Postfach 1139, D-4 Düsseldorf.

**Machevo und Milieu '71.** In den Hallen der Königlichen Niederländischen Messe in Utrecht (Holland) finden vom 14. bis 21. Oktober 1971 gleichzeitig die Makevo '71, internationale Fachmesse mit Installationen, Apparaturen, Instrumenten und Zubehör der Verfahrensindustrie, und Milieu '71 statt. Die Makevo wird eine beträchtliche Ausweitung im Chemiesektor erfahren. Das Ausstellungsprogramm der Milieu '71 umfaßt viele Gebiete der Umweltschutztechniken, wie Luftreinhaltung, Wasserbehandlung und Abwasserreinigung, Müll- und Abfallverarbeitung und -vernichtung, Lärmbekämpfung. Auskunft erteilt die Königliche Niederländische Messe, Jaarbeursplein, Utrecht (Niederlande).

**11. Didacta.** Die 11. Didacta, Europäische Lehrmittelmesse, mit rund 700 Ausstellern aus 23 Nationen findet vom 14. bis 18. März 1972 in Hannover statt. Auskunft erteilt die Deutsche Messe- und Ausstellungs-AG, Messegelände, D-3 Hannover.

**Euroanalysis 1.** Die Fachgruppe «Analytische Chemie» der Gesellschaft Deutscher Chemiker, die Sectie voor Analytische Chemie der Königlich Niederländischen Chemischen Gesellschaft und die Society for Analytical Chemistry London veranstalten unter der Schirmherrschaft der Föderation Europäischer Chemischer Gesellschaften vom 28. bis 31. August 1972 in Heidelberg gemeinsam die Euroanalysis 1. Es handelt sich dabei um die erste Veranstaltung dieser Art, die dann in regelmäßigen Abständen stattfinden soll. Die Tagung berücksichtigt alle Gebiete der analytischen Chemie, wobei folgende Themen vorgesehen sind: 1. Elektronenspektroskopie und Photoionisation, 2. Analytik von Hochpolymeren, 3. Analyse der Umweltverschmutzung, 4. Trenn- und Anreicherungsverfahren, 5. Elektroanalyse, 6. Spektroskopie, 7. Allgemeine analytische Chemie, 8. Analytische Chemie als Gegenstand des Unterrichts an den Hochschulen. Neben sieben bis acht Plenarvorträgen werden Diskussionsvorträge in das Programm aufgenommen. Einzelheiten über die Euroanalysis 1 können bei der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Geschäftsstelle, Postfach 119075, D-6 Frankfurt am Main, erfragt werden.

**15. Internationale Konferenz über die Biochemie der Lipide.** Vom 28. August bis 1. September 1972 findet in Den Haag (Niederlande) die 15. Internationale Konferenz über die Bio-

chemie der Lipide statt mit dem Thema Enzyme in der Lipidbiochemie. Vorgesehen sind Diskussionen über den Stoffwechsel der Fettsäuren, Prostaglandine, Stoffwechsel der Phospholipide und Glyceride. Für nähere Auskunft wende man sich an Dr. B.H. TRITTON, 15th ICBL, Unilever Research Laboratory, P.O. Box 114, Vlaardingen (Niederlande).

**Chemica Scripta** ist der Titel einer im Verlag Almqvist & Wiksell, Stockholm, neu erscheinenden internationalen Zeitschrift über Methodenlehre und Grundlagenwissenschaft in der Chemie. Herausgeber ist The Royal Swedish Academy of Sciences; als Redaktor zeichnet STIG CLEASSON, University of Uppsala. Vorgesehen sind Artikel über neue theoretische Erkenntnisse, neue Methoden der Synthese und Analyse, neue Trennverfahren, neue Arten der Berechnung sowie neue Instrumentierungen und Meßtechniken. Neben umfangreichen Artikeln, die mehr Figuren und Tabellen als allgemein üblich enthalten dürfen, werden auch «Kurze Mitteilungen» (Letters to the editor) für sofortige Publikation angenommen. *Chemica Scripta* wird jährlich zwei Bände zu je fünf Heften umfassen. Der Abonnementspreis beträgt Sw.kr. 260.- (US \$ 51.00) inklusive Versandkosten. Manuskripte sind einzureichen an *Chemica Scripta*, The Royal Swedish Academy of Sciences, S-104 05 Stockholm 50, Schweden. Interessenten für ein Abonnement erhalten nähere Auskunft bei Almqvist & Wiksell, Boktryckery AB, Box 616, S-751 25 Uppsala 1 (Schweden).

**Journal of Molecular Evolution.** Der Springer-Verlag will eine neue Zeitschrift mit diesem Titel herausgeben. Es soll den folgenden Themen gewidmet sein: Biogenetische Evolution, Evolution makromolekularer Informationsträger; Evolution des genetischen Kontrollmechanismus; Evolution von Enzymsystemen; Evolution makromolekularer Systeme; Aspekte der Evolution der molekularen Genetik von Populationen. Chefredaktor ist E. ZUCKERKANDL, Centre de Recherches Biophysique et Biochimique du C.N.R.S. in Montpellier (Frankreich). Der Preis für Band 1 (4 Nummern) beträgt DM 136,- zuzüglich Versandkosten.

**Progress in Organic Coatings.** Der Verlag Elsevier Sequoia S.A., P.O. Box 851, 1001 Lausanne, kündigt die Herausgabe einer neuen internationalen Zeitschrift mit dem Titel *Progress in Organic Coatings* an. Sie soll wichtige Entwicklungen auf dem Gebiet der organischen Beschichtung (Farben, Lacke, Tinten, Klebstoffe) zusammenfassend und analysierend behandeln. Hauptredaktor ist W. FUNKE, Stuttgart.

**Porträt der VDI-Facharbeit.** Außerhalb eines relativ begrenzten Kreises bestehen häufig nur sehr vage Vorstellungen darüber, welche Arbeit die 28 Fachgliederungen des Vereins Deutscher Ingenieure (VDI) konkret leisten. Das war der Anlaß dafür, unter dem Titel *Porträts der VDI-Fachgliederungen* eine 60 seitige, illustrierte Sammlung von Aufsätzen herauszugeben, die im Jahre 1970 von den VDI-Nachrichten veröffentlicht worden waren. Die Aufsatzsammlung soll den VDI-Mitgliedern und allen an der Tätigkeit des VDI Interessierten tieferen Einblick in alle Bereiche der technisch-wissenschaftlichen Arbeit des Vereins geben und zur Diskussion und Mitarbeit anregen. Als eine Art Status-Feststellung dient diese Schrift den Gremien des VDI u. a. auch als Diskussionsgrundlage für eine Neustrukturierung der technisch-wissenschaftlichen Arbeit. Das Heft *Porträts der VDI-Fachgliederungen* kann gegen einen Unkostenbeitrag von DM 3,- bezogen werden bei der Pressestelle des Vereins Deutscher Ingenieure, 4 Düsseldorf 1, Postfach 1139.

## Wirtschaft

### Schweizerische chemische Industrie

#### Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Juni 1971, verglichen mit Juni des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

| Warenbezeichnung                                                                                                                                                                                   | Kapitel | Export        |                          | Juni 1970     | Total Jan. bis Juni 1970 | Import        |                          | Juni 1970     | Total Jan. bis Juni 1970 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------|--------------------------|---------------|--------------------------|---------------|--------------------------|---------------|--------------------------|
|                                                                                                                                                                                                    |         | Juni 1971     | Total Jan. bis Juni 1971 |               |                          | Juni 1971     | Total Jan. bis Juni 1971 |               |                          |
| Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen                                   | 28      | 7565          | 37764                    | 5331          | 31908                    | 22989         | 139192                   | 23582         | 128900                   |
| Organische chemische Erzeugnisse                                                                                                                                                                   | 29      | 153914        | 923822                   | 161866        | 862414                   | 98723         | 587727                   | 89009         | 532902                   |
| Pharmazeutische Erzeugnisse                                                                                                                                                                        | 30      | 74978         | 467804                   | 78112         | 431817                   | 16548         | 103233                   | 19339         | 101401                   |
| Chemische Düngemittel                                                                                                                                                                              | 31 a    | 59            | 441                      | 16            | 120                      | 5956          | 28795                    | 6533          | 29297                    |
| Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitten; Tinten                                                                   | 32      | 104326        | 559921                   | 91576         | 475259                   | 20230         | 118521                   | 21321         | 113486                   |
| Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel                                                                                                                      | 33      | 22910         | 114955                   | 20395         | 109368                   | 9843          | 56712                    | 9499          | 60609                    |
| Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs | 34      | 10998         | 57354                    | 9265          | 55642                    | 7192          | 40948                    | 6828          | 38524                    |
| Eiweiß-Stoffe und Klebstoffe                                                                                                                                                                       | 35      | 966           | 5777                     | 946           | 5728                     | 3001          | 16423                    | 3118          | 15120                    |
| Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen, leicht entzündliche Stoffe                                                                                       | 36 b    | 760           | 3118                     | 479           | 4145                     | 842           | 4111                     | 620           | 3080                     |
| Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke                                                                                                                                                   | 37 c    | 101           | 614                      | 82            | 661                      | 1148          | 5144                     | 1029          | 5371                     |
| Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie                                                                                                                                                  | 38      | 37529         | 240695                   | 49658         | 266465                   | 15286         | 89788                    | 19138         | 96971                    |
| Kunststoffe, Celluloseäther und -ester                                                                                                                                                             | 39 d    | 25076         | 144171                   | 24908         | 137052                   | 53155         | 285070                   | 49341         | 286187                   |
| Diverse Chemikalien und Rohstoffe, gemäß Erläuterung                                                                                                                                               | div. e  | 5684          | 32098                    | 6257          | 32796                    | 19881         | 119763                   | 20573         | 107742                   |
| <b>Total</b>                                                                                                                                                                                       |         | <b>444866</b> | <b>2588534</b>           | <b>448891</b> | <b>2413375</b>           | <b>274794</b> | <b>1595427</b>           | <b>269930</b> | <b>1519590</b>           |

Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr in %: - 0,9 + 7,3 + 18,8 + 14,1 + 1,8 + 5,0 + 18,2 + 22,9

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 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 Juni 1971, kumulativ für Januar bis Juni 1971, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

| Warengruppen                                         | Juni 1971        | Anteil in % der Gesamtausfuhr | Total Jan. bis Juni 1971 | Juni 1970        | Anteil in % der Gesamtausfuhr | Total Jan. bis Juni 1970 |
|------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 502 393          | 24,4                          | 2 689 468                | 489 510          | 24,4                          | 2 421 297                |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 139 808          | 6,8                           | 711 142                  | 125 591          | 6,3                           | 644 473                  |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 90 147           | 4,4                           | 503 072                  | 80 893           | 4,0                           | 456 053                  |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 25 195           | 1,2                           | 104 797                  | 11 272           | 0,6                           | 80 814                   |
| Diverse Metalle                                      | 118 050          | 5,8                           | 656 616                  | 121 877          | 6,1                           | 684 170                  |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 58 463           | 2,9                           | 315 265                  | 56 905           | 2,8                           | 333 194                  |
| Uhren                                                | 230 241          | 11,2                          | 1 229 055                | 231 449          | 11,5                          | 1 212 316                |
| Chemische Erzeugnisse                                | 444 866          | 21,6                          | 2 588 534                | 448 891          | 22,4                          | 2 413 375                |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 168 650          | 8,2                           | 1 000 657                | 157 783          | 7,9                           | 937 549                  |
| Übrige Warengruppen                                  | 278 244          | 13,5                          | 1 602 647                | 280 873          | 14,0                          | 1 484 650                |
| <b>Total</b>                                         | <b>2 056 057</b> | <b>100,0</b>                  | <b>11 401 253</b>        | <b>2 005 044</b> | <b>100,0</b>                  | <b>10 667 891</b>        |

Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %): + 2,5 + 6,9 + 19,6 + 13,9

## Schweizerische Gesamteinfuhr

| Warengruppen                                         | Juni 1971        | Anteil in % der Gesamteinfuhr | Total Jan. bis Juni 1971 | Juni 1970        | Anteil in % der Gesamteinfuhr | Total Jan. bis Juni 1970 |
|------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 309 122          | 12,1                          | 1 716 484                | 294 358          | 11,9                          | 1 549 315                |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 127 024          | 5,0                           | 754 589                  | 130 966          | 5,3                           | 732 140                  |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 61 589           | 2,4                           | 358 958                  | 57 492           | 2,3                           | 315 546                  |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 242 391          | 9,4                           | 1 684 086                | 229 860          | 9,3                           | 1 334 894                |
| Diverse Metalle                                      | 273 298          | 10,7                          | 1 631 978                | 351 975          | 14,2                          | 1 940 763                |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 72 345           | 2,8                           | 398 866                  | 66 831           | 2,7                           | 419 249                  |
| Uhren                                                | 18 580           | 0,7                           | 100 939                  | 16 194           | 0,6                           | 85 285                   |
| <b>Chemische Erzeugnisse</b>                         | <b>274 794</b>   | <b>10,7</b>                   | <b>1 595 427</b>         | <b>269 930</b>   | <b>10,9</b>                   | <b>1 519 590</b>         |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 200 742          | 7,8                           | 1 270 546                | 175 436          | 7,1                           | 1 180 458                |
| Übrige Warengruppen                                  | 983 743          | 38,4                          | 5 201 061                | 883 313          | 35,7                          | 4 565 711                |
| <b>Total</b>                                         | <b>2 563 628</b> | <b>100,0</b>                  | <b>14 712 934</b>        | <b>2 476 355</b> | <b>100,0</b>                  | <b>13 642 951</b>        |
| Zuwachsrates gegenüber dem Vorjahr (in %):           | + 3,5            |                               | + 7,8                    | + 28,0           |                               | + 28,6                   |

**Costa Rica.** Die costaricanische Regierung hat mit Wirkung ab 19. Juni 1971 die Einfuhr einer Devisenkontrolle beschlossen. Die Maßnahme soll auf den kritischen Stand der Devisenreserven und die stark negative Tendenz der Handels- und Zahlungsbilanz zurückzuführen sein. – Alle Devisengeschäfte der Handelsbanken sollen ab sofort der Aufsicht der Zentralbank unterliegen. Ein offizieller und ein freier Devisenmarkt wurden geschaffen. Offizielle Devisen werden nur für Importe von Essentials freigegeben. In diese Kategorie fallen u. a. Farbstoffe, Pharmaprodukte und Insektizide. Dagegen werden u. a. Lebensmittel, Uhren und teilweise auch Maschinen als Non-Essentials betrachtet; Einfuhren sind über den freien Devisenmarkt zu zahlen.

**Indien.** Die Regierung von Indien hat eine Anzahl von Beschränkungen für die Einfuhr von Medikamenten und Krankenhausbedarf gelockert. Es können folgende Artikel ohne Importlizenz eingeführt werden: Für Privatpersonen: Medi-

kamente und Ausrüstungen zur Lebensrettung bis zum Wert von Rs 200 pro Lieferung; für Krankenhäuser und medizinische Institute: Medikamente bis zum Betrag von Rs 1000 pro Lieferung zum eigenen Bedarf und medizinische Geräte und Apparate zur Lebensrettung bis zum Betrag von Rs 2000 pro Finanzjahr; für Ärzte: chirurgische, zahnärztliche und optische Instrumente, Geräte und Apparate bis zum Betrag von Rs 1000; für Krankenhäuser, Laboratorien und Röntgenkliniken: Röntgenfilme und röntgendiagnostische Mittel bis zum Betrag von Rs 1000 pro Sendung; für technische Institute und Forschungsinstitute, Regierungsforschungs- und analytische Laboratorien: wissenschaftliche Instrumente, Apparate und Geräte bis zum Wert von Rs 1000 zum eigenen Bedarf und «high priority chemicals» bis zum Wert von Rs 500 pro Sendung.

Mitgeteilt von der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Bücherbesprechungen

**Die Verarbeitung des Erdöls.** Von B. RIEDIGER. XVII + 1088 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1971. Gebunden DM 220,-. – Nachdem die Energieversorgung der Welt heute zu über 60% auf Erdöl und Erdgas basiert (in unserm Land sind es selbst 78%) und aus diesem für unsere Generation schlechtweg unentbehrlichen Rohstoff dazu noch viele andere «konventionelle» Produkte wie Schmierstoffe, Bitumen, Paraffin, Petrolkoks, usw. hergestellt werden, dürfte ein umfassendes Werk über die Methoden der Erdölverarbeitung in weiten Kreisen auf erhebliches Interesse stoßen. – Ein hervorragender Fachmann hat sich die anspruchsvolle Aufgabe gestellt, aufgrund eigener Erfahrung und unter Berücksichtigung der überaus zahlreichen, aber weit verstreuten und meist auch anderssprachigen Literatur zuverlässige, detaillierte und dem neusten Stand (bis etwa 2. Hälfte 1969) entsprechende Unterlagen über die Verarbeitung des Erdöls zu (konventionellen) Handelsprodukten zusammenzutragen. Wenn man weiß, welch enorme Arbeit in einem solchen Unterfangen steckt, wird man es begreifen, daß sich der Verfasser gezwungen sah, das Thema gegen andere Aspekte der Erdölindustrie, u. a. die Prospektion, das Bohren, Fördern, die Transportfragen einerseits und die in rascher Entwicklung befindliche erdölchemische Industrie andererseits, abzugrenzen. Für letztere gibt es heute ja mehrere ausgezeichnete Werke auch in deutscher Sprache. – Das Buch wendet sich vor allem an den in solchen Betrieben tätigen Ingenieur und Chemiker, aber auch an die mit der Planung und dem Bau solcher Anlagen Beschäftigten und dürfte dazu Studenten des Maschinenbaus, der Verfahrenstechnik und der dieses Rohmaterial verarbeitenden (erdöl-)chemischen Industrie als zuverlässiges Nachschlagewerk dienen. – Einem allgemeinen Teil über das Rohöl und die konventionellen Erdölprodukte und ihre wichtigsten Eigenschaften folgt eine Besprechung der für Erdölverarbeitungsanlagen wichtigen Bauelemente. Dann werden abschnittsweise alle wichtigen physika-

lischen und chemischen Verfahren (Destillation, Kracken, Reformen, Polymerisation, Alkylierung, Isomerisierung, Entfernung von Begleitstoffen, Extraktion und Hydrierung) besprochen, wobei zuerst jeweils Zweck und Geschichte der einzelnen Verfahren sowie die theoretischen Grundlagen zur Sprache kommen, worauf dann in einigem Detail auf die technisch realisierten Prozesse eingegangen wird. Spezielle Kapitel sind der Besprechung der Zusammensetzung und Herstellung der Bitumina, den Verfahren zur Erzeugung von Gasgemischen aller Art auf Basis Erdöl und der Planung vollständiger Raffinerien gewidmet. Überall wird ausgiebig auf die Original-literatur verwiesen. – Das ausgezeichnete und sehr sorgfältig ausgestattete Standardwerk gehört zweifellos zum eisernen Bestand eines jeden, der sich – im deutschen Sprachgebiet – laufend mit solchen Fragen zu befassen hat.

H. Ruf

**Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis.** Vol. 10. Par F. D. SNELL et L. S. ETTRE. XIV + 680 pages. Edition Wiley-Interscience, New York/Londres 1971. Relié £ 21.25 (Prix de souscription £ 15.30). – Le 10<sup>e</sup> volume vient de paraître. Les sujets traités vont des cigarettes au cuivre en passant (nous ne relevons que les plus caractéristiques) par l'acide cinnamique et ses dérivés, l'acide citrique, coagulants et anticoagulants, cobalt, café, couleurs pour aliments médicamenteux et cosmétiques, produits de confiserie, contraceptifs... – A titre d'exemple, examinons le chapitre concernant le cobalt signé R. S. YOUNG. Il comprend 90 pages et les références bibliographiques ont été arrêtées, semble-t-il, en 1966; c'est dire qu'on n'y trouve pas les méthodes toutes récentes. – Dans un premier paragraphe, l'auteur traite du cobalt et de ses alliages et en donne les principales propriétés physiques et chimiques puis il est question de l'analyse du cobalt et de ses principaux alliages et particulièrement des impuretés (Al, Sb, Bi, Ca, C, Cu, H, Fe, Pb, Mg, Mn, Ni, O<sub>2</sub>, P, Se, Si, Ag, Na, Sulfures, Te, Sn, Zn, etc...). – Dans chaque cas, l'auteur a choisi une seule

méthode dont il donne le mode opératoire en quelques lignes et les références bibliographiques utiles. – Le paragraphe suivant a pour objet les composés du cobalt de l'acétate au sulfate, les séparations et les dosages des impuretés qu'ils contiennent. – Si l'on examine maintenant le chapitre concernant le café, on constate tout d'abord que les références vont jusqu'en 1969. D'autre part, qu'on y trouve une foule de renseignements intéressants et utiles tels qu'une table de la composition chimique du café vert et du café torréfié, les techniques d'échantillonnage, les analyses qui sont exigées, aussi bien chimiques que physiques. Il est aussi question de l'analyse du café décaféiné et de l'«Instant Coffee». C'est très bien fait et même un néophyte s'y retrouvera facilement. – En fait, que demande-t-on d'une telle encyclopédie? De pouvoir rapidement se documenter sur la composition ou les propriétés de tel ou tel produit, sur la méthode à utiliser pour le dosage d'une substance dans un échantillon produit par l'industrie, et d'être en état de compléter, si nécessaire, cette documentation en consultant les références données en fin de chapitre. Il faut reconnaître que celle qui nous est proposée répond à ces impératifs.

D. Monnier

**Chemie.** Lehrbuch für Ingenieur- und Fachschulen. Verfaßt von einem Autorenkollektiv. 512 Seiten. 8., unveränderte Auflage. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1970. Gebunden MDN 13,80. – Die 1970 herausgekommene 8. Auflage des für die DDR verbindlichen Chemielehrbuches für Ingenieur- und Fachschulen präsentiert sich als Beispiel, wie ein modernes Lehrbuch nicht aussehen sollte: gedruckt auf billigstes Papier, eng beschriebene Seiten, oft unübersichtliche einfarbige Skizzen und ausschließlich Schwarzweißabbildungen. – Die Kapitelüberschriften unterscheiden sich wenig von anderen Büchern über allgemeine Chemie: angefangen bei der Atomtheorie führt der Lehrgang über Bindungslehre und chemische Reaktionen zur anorganischen Stofflehre, der die organische Chemie folgt (Kohlenwasserstoffe, wichtigste funktionelle Gruppen Eiweiße, zyklische Verbindungen, Plaste, Elaste und Fasern). – Das ganze Buch ist eine Sammlung von chemischen Fakten, die praktisch ohne Zusammenhänge beschrieben werden. Der Leser wird nicht an die chemischen Probleme herangeführt, es werden keine Reaktionsmechanismen oder Zusammenhänge zwischen Struktur, Molekülbau und chemischem Verhalten aufgezeigt; es wird nur «Wissen» vermittelt. – Der Text ist durchsetzt mit kursiv gedruckten Definitionen, die dem Leser meist ohne weitere Erklärung angeboten werden. Man erhält den Eindruck, daß der Fachschulabsolvent möglichst viel auswendig lernen soll, ohne den Stoff wirklich zu verstehen. Manche kurzgefaßten Definitionen sind dann auch zu wenig sorgfältig formuliert, wie z.B. «Die meisten anorganischen Verbindungen sind Ionenverbindungen» oder «Salze sind Verbindungen aus positiven Metallionen und negativen Säureresten». Natürlich darf die berühmte «Gleichung»: «Säure + Base gibt Salz und Wasser» auch nicht fehlen. Organische Verbindungen werden meist mit Trivialnamen benannt; die rationelle Nomenklatur wird kaum erwähnt. – Auch wenn es in der Schweiz noch kein Lehrbuch gibt, das sich besonders für Studenten höherer technischer Lehranstalten, die Chemie als Nebenfach absolvieren, eignet, kann das vorliegende Buch nicht empfohlen werden.

G. Marx

**Actualités de chimie analytique organique, pharmaceutique et bromatologique.** Publiées sous la direction de J. A. GAUTIER, P. MALANGEAU et F. PELLERIN. 20<sup>e</sup> série. 206 pages. Ed. Masson, Paris 1971. Broché 90 F. – La 20<sup>e</sup> série de cet ouvrage comprend entre autres un article sur la chimie analytique organique et son évolution par le Professeur F. PELLERIN, où il montre que le développement de la chimie organique dépend essentiellement de techniques analytiques. – Un laboratoire de chimie organique pure, dit-il, ne peut se passer d'un analyste et il traite successivement des méthodes physiques analytiques, les perspectives de l'analyse immédiate et fonctionnelle, l'analyse appliquée, et les nouveaux développements; l'auteur termine par cette remarque que d'aucuns feraient bien de méditer: «la multiplicité des voies théoriques de développement... mettent en évidence le lien étroit entre la recherche fondamentale et la recherche appliquée. Toutes les voies d'accès, mathématiques, physiques, chimiques, doivent être explorées et exploitées». – Dans une 2<sup>e</sup> partie M. MIOUQUE et J.-M. VIERFOND exposent et comparent les diverses méthodes chimiques du dosage de l'hydrogène mobile. Puis M. HOSSENLOPP présente les développements récents de l'isolement de substances pures par extraction liquide-liquide. – Citons aussi le chapitre concernant l'application de l'analyse discontinue indirecte au contrôle industriel où l'auteur décrit quelques appareils d'automatisation, diverses opérations de séparation et de contrôle et quelques applications particulières dans le domaine de la biologie et de la pharmacie. – La 5<sup>e</sup> partie a pour objet la spectrométrie

d'absorption atomique et ses applications en biologie. Ces dosages sont évidemment limités aux éléments traces et n'apportent aucun renseignement concernant leur état chimique. Par contre, ils sont sensibles, précis et rapides. – Le dernier chapitre traite des aspects modernes de l'analyse des huiles essentielles où il est donné une vue générale des méthodes utilisées et quelques exemples judicieusement choisis, aident à comprendre les problèmes qui se posent et les difficultés qui surgissent lorsqu'il s'agit de les résoudre.

D. Monnier

**The Chemistry of Synthetic Dyes**, Vol. 4. Herausgegeben von K. VENKATARAMAN. XX + 548 Seiten. Academic Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 28,50. – Etwa sechs Monate nach Band 3 (*Chimia* 25 [1971] 106) erschien mit dem vorliegenden Band die zweite Ergänzung zu VENKATARAMANS 1952 herausgegebener und als Standardnachschlagewerk anerkannter Monographie. – Im ersten Kapitel gibt O. GLENZ einen Überblick über den gegenwärtigen Stand in der Applikation der Textilfarbstoffe: natürliche, synthetische, modifizierte Fasern und ihre Mischungen; Färbverfahren und -maschinen; Farbstoffauswahl. Eine analoge Gliederung liegt dem von K. NEUFANG verfaßten zweiten Kapitel über die Anwendung von Farbstoffen im Textildruck zugrunde; angegliedert sind ein historischer Überblick und die Diskussion von Echtheitseigenschaften der Drucke. Die beiden folgenden Kapitel sind der eingehenden Diskussion kationischer Farbstoffe gewidmet: Basische Farbstoffe von N. R. AYYANGAR und B. D. TILAK; Kationische Farbstoffe für Synthetischen Fasern von D. R. BAER; abgehandelt werden unter anderem die Klassifikation kationischer Farbstoffe, von ihnen abgeleitete Pigmente, Verwendung in Durchschlagpapieren, Azacyanine, Bildungsmechanismen und sterische Effekte bei Triphenylmethanfarbstoffen. Im sechsten Kapitel geben J. BAILEY und L. A. WILLIAMS einen prägnanten und verständlichen Überblick über den farbphotographischen Entwicklungsprozeß; es dürfte gerade von vielen Farbstoffsynthetikern des ihnen weniger geläufigen Inhalts wegen begrüßt werden. Die Kapitel von H. MEIER über die Photochemie von Farbstoffen und von G. E. FICKEN, der sich mit Entwicklungen auf dem Sektor der Cyaninfarbstoffe seit der Drucklegung von HAMERS Monographie befaßt, sind mit je etwa 130 Seiten die umfangreichsten dieses Bandes. – Alle Kapitel enthalten wiederum ausführliche Zitate von Original- und Patentliteratur und können als kompetente Ergänzung zu VENKATARAMANS Standardwerk empfohlen werden.

D. Schelz

**Survey of Organic Syntheses**. Von C. A. BUEHLER und D. E. PEARSON. IX + 1166 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 13,00. – In zwanzig Kapiteln beschreibt dieses Buch die wesentlichen Methoden zur Synthese der wichtigsten Typen von organischen Verbindungen. Jedes Kapitel befaßt sich mit den Methoden zur Einführung einer bestimmten funktionellen Gruppe. Die einzelnen Methoden sind auf ein bis drei Seiten im Bezug auf die allgemeinen Regelmäßigkeiten und auf spezielle Punkte, welche bei den betreffenden synthetischen Methoden zu beachten sind, besprochen. Daran schließt sich ein oder mehrere konkrete Beispiele in Form kurzer präparativer Vorschriften (2 bis 20 Zeilen) an. Alle Beschreibungen sind durch eine größere Zahl von Literaturstellen belegt. Das Buch kann präparativ tätigen organischen Chemikern – von Studierenden im organischen Praktikum an bis zum Chemiker in der Praxis – als Nachschlagewerk empfohlen werden; es füllt allerdings keine Lücke aus, da bekanntlich bereits eine größere Zahl von Büchern ähnlicher Art existiert.

H. Zollinger

**The Primary Battery**, Vol. 1. Herausgegeben von G. W. HEISE und N. C. CAHOON. A Volume in the Electrochemical Society Series. XVI + 500 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 12,00. – Seit dem Erscheinen des klassischen Buches von GEORGE VINAL im Jahre 1950 ist bis heute kein Übersichtswerk mehr herausgekommen, welches in vollständiger Weise elektrochemische und technologische Aspekte aller Batteriesysteme beschreibt. Der eben erschienene Band 1 behandelt in zwölf Kapiteln, welche von verschiedenen bekannten Spezialisten geschrieben sind, die historische Entwicklung der verschiedenen Batteriesysteme, die fundamentalen Aspekte ihrer Elektrochemie und die Technologie der alkalischen Primärzellen, der Brennstoffzellen und anderer galvanischer Stromquellen. Das 1. Kapitel, von GEORGE W. HEISE, gibt eine ausgezeichnete Übersicht über die Geschichte der Primärbatterie. In unterhaltsamem Stil geschrieben, besticht dieses Kapitel mehr durch seine historische als durch seine wissenschaftliche Genauigkeit. So liest man beispielsweise in der Fußnote auf Seite 1: «A lightning flash... involves a current of the order of only 20–50 coulombs...» anstatt «an electric charge of only 20–50 coulombs». Auf Seite 22 steht in der Gleichung für die Zellenreaktion der Zink-Natriumbichromat-Kette «Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)» statt «Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>» und auf Seite 29, unten, wird erklärt, daß während der Entladung des



Lecaniché-Elementes an der Kathode «Wasserstoff entsteht, welcher von der Elektrode wegdiffundieren muß». – Das von E. B. YEAGER und E. P. SCHWARTZ verfaßte zweite Kapitel, betreffend Thermodynamik, elektrochemische Kinetik und experimentelle Methoden der Elektrochemie, ist mit großer Sorgfalt geschrieben. In der Literaturzusammenstellung mangelt es einem Hinweis auf das ausgezeichnete Buch von IVES und JANZ, *Reference Electrodes*. Auf Seite 156 steht « $\text{As}_2\text{O}_3$ » statt « $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ». – E. A. SCHUMACHER, der Autor, der Kapitel 3, 4 und 8, betreffend «Primärzellen mit alkalischem Elektrolyt», «alkalische Kupferoxyd-Zinkzellen» und «Zink-Sauerstoffzellen mit alkalischem Elektrolyt» hat eine langjährige praktische Erfahrung auf diesen Gebieten und ist deshalb in der Lage, eine vortreffliche Übersicht über den Stand der technologischen Entwicklung zu vermitteln. Auch hier sind eine Anzahl Druckfehler und theoretische Ungenauigkeiten unterlaufen. Auf Seite 171 fehlt z. B. in der Formel für das Zinkion die negative Ladung. Für die theoretische Kapazität der Nickeloxyd-Elektrode, gemäß Gleichung auf Seite 176, wird ein Wert angegeben, der etwa um die Hälfte zu klein ist. – Kapitel 5, «Quecksilberoxyd-Zellen» von SAMUEL RUBEN, ist in Anbetracht der wichtigen Anwendungen, welche dieses Batteriesystem gefunden hat, sehr mager ausgefallen. Es enthält fast ausschließlich Material, welches auch den Verkaufsbroschüren der Batteriefirmen entnommen werden kann. – Im Kapitel 6, von T. P. DIRKSE, über «Silberoxyd-Zink-Batterien», fehlt in der Bibliographie der Hinweis auf das 500seitige Werk von FLEISCHER und LANDER, *Zinc-Silver-Oxide-Batteries*. Auf Seite 231, unten, steht «1000 ma-hr» statt «100 ma-hr» und auf Seite 232, im Text für Figur 6.4, steht «1.00 mah» statt «100 mah». – Die Kapitel über «Brennstoffzellen» von R. ROBERTS, über «Niedertemperaturzellen mit nichtwässrigen Elektrolyten» von J. M. FREUND und W. C. SPINDLER, «Festelektrolytbatterien» von J. N. MRCUDICH und T. V. LOUZOS und insbesondere Kapitel 12 über «Standardzellen» von W. J. HAMER sind detailliert und geben eine vollständige Übersicht über die wichtigsten Entwicklungen bis 1968. Im National Bureau of Standards war W. H. HAMER maßgebend an der Entwicklung von Standardzellen beteiligt. Seine Abhandlung verrät die große Kompetenz und Erfahrung, welche er auf diesem Gebiet besitzt. – Da das Werk von verschiedenen Autoren geschrieben ist, hat leider die Einheitlichkeit gelitten. Auf Seite 288 lautet die Gleichung der Sauerstoffelektrode:

$$E^0 = E - 0.0295 \log \frac{p_{\text{O}_2} \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{OH}^- \cdot \text{HO}_2^-},$$

und auf Seite 295 steht für die gleiche Elektrode:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{(\text{a}_{\text{HO}_2^-})(\text{a}_{\text{OH}^-})}{(\text{P}_{\text{O}_2})(\text{a}_{\text{H}_2\text{O}})}.$$

Auch für die Entladung der Zinkelektrode werden verschiedene Formulierungen angegeben.

Auf Seite 198:  $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^-$ ;  $\text{Zn}^{+2} + 4(\text{OH})^{-2} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$

Auf Seite 208:  $\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

Trotz dieser Mängel wird das vorliegende Werk, dank seiner Vielfältigkeit, Vollständigkeit und reichhaltigen Literaturzusammenstellung, für Fachleute und Studierende ein wertvolles Hilfsmittel und eine wichtige Informationsquelle sein. P. Rüetschi

## Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Disc Electrophoresis and Related Techniques of Polyacrylamide Gel Electrophoresis*. Von H. R. MAURER. X., überarbeitete und erweiterte Auflage. XVI + 222 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin/New York 1971. Gebunden DM 68,-.
- Controlled Test Atmospheres. Principles and Techniques*. Von G. O. NELSON. XII + 247 Seiten. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor 1971. Gebunden \$ 17.50.
- Principles of Activation Analysis*. Von P. KRUGER. XI + 522 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 11.75.
- Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 14. Herausgegeben von S. J. LIPPARD. V + 442 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 11.75.
- The Nitrile Oxides. Versatile Tools of Theoretical and Preparative Chemistry*. Von CH. GRUNDMANN und P. GRÜNANGER. Organische Chemie in Einzeldarstellung, Band 13, herausgegeben von H. BREDERECK, K. HAFNER und E. KÜLLER. VIII + 242 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1971. Gebunden DM 98,-.
- Fast Reactions*. Von D. N. HAGUE. VIII + 159 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 3.00.
- Chemistry of Adamantanes*. Von R. C. BINGHAM und P. V. R. SCHLEYER. Fortschritte der chemischen Forschung/Topics in Current Chemistry, Band 18. Schriftleitung: F. BOSCHKE. 102 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1971. Broschiert DM 36,-.
- Transition from Extensive to Intensive Agriculture with Fertilizers*. Proceedings of the VIIth Colloquium of the International Potash Institute held in Israel 1969. 282 Seiten. Verlag International Potash Institute, Bern 1969. Gebunden.
- Chemie, einschließlich technischer Chemie 1945–1969 mit Ergänzungen bis Dezember 1970*. Fachbibliographie. Koehler & Volckmar. XVI + 566 Seiten. Zusammengestellt und bearbeitet von der Katalogabteilung der Firmen Koehler & Volckmar und Koch, Neff & Oettinger, Köln/Stuttgart 1971. Kartiert DM 56,50, gebunden DM 62,-.
- Vibrating Molecules. An Introduction to the Interpretation of Infrared and Raman Spectra*. Von P. GANS. XII + 236 Seiten. Verlag Chapman & Hall Ltd., London 1971. Gebunden £ 3.50.
- Chimie organique*, Tome 1: *Chimie organique générale*. Par A. KIRRMANN, J. CANTACUZENE et P. DUHAMEL. 328 pages. Edition Colin, Paris 1971. 53.- F.
- Molecules, Measurements, Meanings. A Laboratory Manual in Biochemistry*. Von D. W. KROGMANN. VIII + 90 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco 1971. Broschiert.
- Elements of Quantum Mechanics with Chemical Applications*. By J. BARRIOL. XVIII + 377 Seiten. Barnes & Noble, New York 1971. Broschiert £ 3.50.
- Détermination de la Biodégradabilité des Agents de Surface Synthétiques Anioniques*. Rapport soumis par le Groupe d'Experts sur la biodégradabilité des détergents synthétiques, au Groupe de Recherche sur l'Aménagement de l'Eau, Comité de l'Environnement, Organisation de Coopération et de Développement Economique (O. C. D. E.). Publié par O. C. D. E., Paris 1971. 30 pages.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Neue Möglichkeit für Literatur-Recherchen in der organischen Chemie

Wer rationell forschen will, muß über den neuesten Stand seines Arbeitsgebietes informiert sein. Für den Chemiker bedeutet das: nicht nur die gerade bearbeitete Substanzklasse ist von Interesse, sondern auch Reaktionen, Derivate oder Eigenschaften von Verbindungen mit verwandter Struktur kommen in Betracht. Ein Dokumentationssystem, das hier umfassend Auskunft geben soll, muß unter anderem die Möglichkeit bieten, nach Partialstrukturen und Markush-Formeln zu suchen, was nur gelingen kann, wenn ihm ein klug durchdachtes Verfahren zur Strukturverschlüsselung zugrundeliegt (vgl. S. RÖSSLER und A. KOLB, *J. Chem. Doc.* 10 [1970] 128).

Über ein in diesem Sinne besonders leistungsfähiges Dokumentationssystem auf dem Gebiet der niedermolekularen organischen Chemie verfügt die IDC, Internationale Dokumentationsgesellschaft für Chemie mbH in Frankfurt. Die Leistungen dieser Gesellschaft standen aber bisher nur ihren Mitgliedern zur Verfügung.

Diese Politik soll sich ab 1. Oktober 1971 ändern. Von diesem Datum an kann jedermann Recherchen bei der IDC in Auftrag geben, und zwar bis zum 31. Dezember 1972 zu einem Sonderpreis, der sich für eine Einzelaufgabe wie folgt zusammensetzt:

|                                                                   |         |
|-------------------------------------------------------------------|---------|
| Bearbeitungsgebühr                                                | DM 50,- |
| Recherchekosten für jeden recherchierten Speicherjahrgang ab 1965 | 150,-   |

Kosten für jede Kopie eines als Rechercheantwort nachgewiesenen Kurzreferates 0,60  
 Lizenzgebühr bei Patentrecherchen im Jahrgang 1970 oder 1971 (nur für Auftraggeber, die nicht Abonnenten des *Central Patents Index* der Derwent Publications Ltd. sind) 10,-

#### Was leistet dieser Recherche-Dienst?

Der Speicher der IDC enthält ausführliche Informationen über mehr als 250 000 Veröffentlichungen (davon über 100 000 Patente). Die Zahl der gespeicherten Strukturen und Markush-Formeln liegt über 2 Millionen. Abgefragt werden können einzeln und in beliebigen Kombinationen: Strukturen, Teilstrukturen, Markush-Formeln, Reaktionen, Eigenschaften, Verwendungen.

Besonders geeignet ist der Speicher für alle Fragen, die sich mit Hilfe chemischer Strukturen oder Strukturfolgen beschreiben lassen, d. h. also für Fragen, die in der dem Chemiker geläufigen Sprache formuliert sind. Weitere Spezialkenntnisse sind nicht erforderlich. Es gehört zu den Leistungen der IDC, daß ihr Mitarbeiterstab jeden Rechercheauftrag in die maschinengerechte Form umwandelt. Selbstverständlich ist dabei sichergestellt, daß die Fragestellungen eines Auftraggebers vertraulich bleiben und Dritten nicht bekannt werden.

Als Recherche-Ergebnis erhält der Auftraggeber Kurzreferate aller nachgewiesenen Veröffentlichungen. Er kann sich auf diese Weise sofort über den Inhalt der für seine Fragestellung relevanten Arbeiten informieren und anhand der in den Kurzreferaten enthaltenen bibliographischen Daten die Originalarbeit von seiner Bibliothek anfordern.

#### Wer kann diesen Recherche-Dienst in Anspruch nehmen?

Dieses Angebot der IDC richtet sich an Chemiefirmen im In- und Ausland. Freilich muß sich der Auftraggeber verpflichten, die mitgeteilten Ergebnisse nur innerhalb seines Unternehmens zu verwenden. Die Weitergabe an Dritte (kostenlos oder gegen Bezahlung) ist ohne Genehmigung von Seiten der IDC untersagt.

Für in- und ausländische Firmen mit breitem Produktionsbereich und intensiver Forschung ist eine Mitgliedschaft in der IDC nach wie vor wesentlich vorteilhafter, da jedes Mitgliedsunternehmen alle Magnetbänder, Mikrofilmkopien aller Kurzreferate, Computer-Programme, das Verschlüsselungssystem und Kurse in der Anwendung dieses Systems erhält und damit in der Lage ist, nicht nur alle Recherchen im eigenen Haus abzuwickeln, sondern auch firmeninterne Informationen mit Hilfe der gleichen Methode zu erfassen und abzufragen.

Weitere Auskunft über dieses Angebot und über die Bedingungen für eine Mitgliedschaft in der IDC erteilt die Geschäftsführung der IDC, D-6 Frankfurt am Main, Hamburger Allee 26-28, Telefon 0611/79171.

#### Neue Farbstoffe und Musterkarten

##### ® Relcasyne KW-15 flüssig

Das Sortiment der Lederchemikalien der SANDOZ AG, Basel ist mit einem neuen Produkt – Relcasyne KW-15 – erweitert worden. Es handelt sich um ein anionisches Copolymerisat, das vielseitige Einsatzmöglichkeiten in der Lederzurichtung bietet.

Relcasyne KW-15 eignet sich nicht nur ausgezeichnet als Kompakt-Bindemittel für die Bügel- und Stoßbügelzurichtung vollnarbiger und geschliffener Leder, sondern ebenfalls als Grundierungsbinder bei der Lacklederzurichtung mit Zweikomponenten-Polyurethanlacken, da es der Grundierung den nötigen Abschluß und der Polyurethanlack-schicht eine gute Haftung und Knickechtheit vermittelt.

Für Lösungsmittellösliche Toplacke wie ® Relcalack G, Relcasealer G, Relcasealer M sowie Nitro- und Nitroemulsionslacke bildet Relcasyne KW-15 eine hervorragende Grundierungsbasis, die eine einwandfreie Haftung dieser Schlußaufträge gewährleistet.

Dieser Polymerisatbinder ist mit den bewährten anionischen und nichtionogenen Relca-Zurichtprodukten sowie deckenden und transparenten Relcasyne-Pigmenten, ® Telcasol-, ® Finisol- und Derma-Farbstoffen beliebig kombinierbar. Relcasyne KW-15 ist unempfindlich gegenüber Hartwasser, Elektrolyten, Metallen und erlaubt – aufgrund hervorragender Verlaufeigenschaften – einwandfreie Applikationen durch Plüsch, Luft- und Airless-Spritzen sowie durch Gießen. Ferner zeichnet sich das Produkt durch eine besonders gute Füllwirkung, einen guten Filmaufbau und Oberflächenruhe aus. Die Haftung, Naßechtheit und Verquellungsbeständigkeit gegenüber Wasser sind sehr gut.

#### Wälzkolbenpumpen

Wälzkolbenpumpen, auch Roots-Pumpen genannt, haben in der Vakuumtechnik ein breites Anwendungsgebiet. Sie erreichen ihr höchstes Saugvermögen in dem Druckgebiet, in dem das Saugvermögen der ölgedichteten Dreh- und Sperrschieberpumpen merklich abfällt und Diffusionspumpen ihr volles Saugvermögen noch nicht erreichen (1 Torr bis  $10^{-3}$  Torr). Wälzkolbenpumpen fördern mit wenig Antriebsenergie Gas- und Dampfarten. Ihre Wälzkolben im Schöpfraum laufen berührungsfrei, benötigen daher keine Schmierung und ermöglichen hohe Drehzahlen. In unserem Programm finden Sie Wälzkolbenpumpen, deren Nennsaugvermögen zwischen  $70 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  und  $120 000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  liegen.

Um den bei den vielseitigen Einsatzmöglichkeiten unterschiedlichen Anforderungen zu genügen, wurden 3 verschiedene Baureihen entwickelt, die wir Ihnen hiermit vorstellen:

##### Baureihe RUVAC WA

Die luftgekühlten Wälzkolbenpumpen der Baureihe RUVAC WA mit einem max. Saugvermögen bis  $2000 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  werden hauptsächlich mit einstufigen Vorpumpen kombiniert, wobei die Saugvermögen von Vorpumpe und Wälzkolbenpumpe im Verhältnis 1 : 3 bis 1 : 10 abgestuft werden. Diese Kombination arbeitet hauptsächlich im Druckbereich zwischen 30 Torr und  $10^{-3}$  Torr, z. B. bei Trocknungs-, Entgasungs- und Destillationsprozessen. Selbstverständlich können die Pumpenkombinationen auch Vorpumpen zu großen Diffusionspumpen sein.

Die robusten Pumpen der Baureihe RUVAC WA können entweder mit waagerechter oder mit senkrechter Förderrichtung in die Rohrleitung zwischen Vorpumpe und Anlage eingebaut werden. Sie zeichnen sich besonders durch ihre hohe zulässige Druckdifferenz (60 Torr, kurzzeitig sogar bis 90 Torr) und die dadurch erreichbare kurze Abspumpzeit aus. Kleines Bauvolumen, ruhiger Lauf und einfache Wartung sind weitere Vorteile. Die Pumpen besitzen eine Anbaumöglichkeit für einen Druckschalter, mit dem die Pumpe automatisch zum richtigen Zeitpunkt eingeschaltet werden kann. Die Anschlußflansche der Pumpen sind Klammerflansche mit international vereinbarten Pneurop-Abmessungen.

##### Baureihe RUVAC WS

Pumpen dieser Baureihe sind mit einem max. Saugvermögen von 150 bis  $2050 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  lieferbar. Diese schnelllaufenden, luftgekühlten Wälzkolbenpumpen werden von einem Spaltrohrmotor angetrieben. Sie benötigen daher keine Wellendurchführung in die Atmosphäre und sind so extrem dicht. Mit zweistufigen Vorpumpen kombiniert, ist ihr Saugvermögen im Druckbereich zwischen  $10^{-1}$  und  $10^{-4}$  besonders hoch. Der Endpartialdruck dieser Kombination liegt unter  $1 \cdot 10^{-5}$  Torr.

Die Wälzkolbenpumpen der WS-Reihe sind besonders für solche Arbeitsprozesse geeignet, bei denen eine Verunreinigung durch Luft-einbruch oder der Austritt von Teilen des geförderten Mediums unbedingt vermieden werden muß, z. B. beim Umpumpen von Helium oder beim Absaugen von Gasen, die mit radioaktiven Bestandteilen beladen sind.

Die ruhig laufenden, kompakt gebauten RUVAC-WS-Pumpen können mit senkrechter oder waagerechter Förderrichtung montiert werden. Einbaumöglichkeit für einen Druckschalter, über den die Pumpe zum richtigen Zeitpunkt automatisch eingeschaltet wird, ist vorgesehen. Die Anschlußflansche sind Klammerflansche mit international vereinbarten Pneurop-Abmessungen.

##### Zweistufige Baureihe

Bei den zweistufigen Wälzkolbenpumpen sind in einem Gehäuse zwei hintereinander angeordnete Pumpräume mit zwei Paar Drehkolben untergebracht. Durch den zweckmäßig ausgebildeten Überströmkanal zwischen beiden Pumpräumen wird ein guter Gesamtwirkungsgrad erreicht (besser als zwei einzelne Pumpen gleicher Größe). Diese Pumpen haben außerdem alle Vorteile der einstufigen Typenreihe RUVAC WS.

Die zweistufigen Wälzkolbenpumpen werden mit Saugvermögen von 150 und  $250 \text{ m}^3/\text{h}$  gebaut. Sie können mit höheren Druckdifferenzen betrieben werden und erreichen noch niedrigere Enddrücke. Besonders geeignet für das schnelle Abspumpen kleiner Volumina bis zu Drücken von  $10^{-4}$  bzw.  $10^{-5}$  Torr. Zusätzlich finden sie als Haltepumpen für niedrige Drücke Verwendung.

Ausführliches Informationsmaterial durch Leybold-Heraeus AG, 8057 Zürich, Oerlikonerstraße 88, Telefon 01 46 58 43.

## Etude du mécanisme cinétique de l'hydrolyse de l'orthophosphate dicalcique dihydraté en hydroxylapatite\*

Par ROLAND LEMP

Institut d'Electrochimie et de Radiochimie, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

### Summary

The general theory of precipitation and of dissolution is applied to the hydrolysis of  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  to hydroxyapatite. A kinetic model is proposed. The results of the simulation and of the experimental data allow to determine the mechanisms of the hydrolysis, the structure of the calcic apatites and the existence of a compound  $\text{Ca}_6(\text{HPO}_4)_6$ .

### 1 Introduction

Parmi les sels minéraux, les orthophosphates alcalino-terreux basiques, à structure apatitique, présentent un intérêt majeur. En effet, constituants minéraux principaux des os et des dents, ils occupent une place privilégiée en biochimie, en physiologie et en pathologie des tissus calcifiés. Par ailleurs, l'industrie les emploie dans plusieurs domaines : dans la fabrication des tubes luminescents, car ils sont doués de fluorescence ; comme supports de catalyseurs, pour la déshydrogénation des oléfines par exemple, à cause de l'extrême finesse de leurs cristaux ; comme base de phase stationnaire en chromatographie, parce qu'ils se comportent comme des échangeurs d'ions ; en agriculture, enfin, comme engrais calciques et phosphatés.

Si la structure des fluorapatites et hydroxylapatites calciques est universellement admise actuellement, l'unanimité est loin d'être faite quant à la structure des composés moins basiques ; l'existence de certains d'entre eux est même contestée. Pour mettre en œuvre les moyens d'investigation généralement utilisés, il apparaît nécessaire de disposer de variétés d'orthophosphates alcalino-terreux, dont la composition est bien connue et reproductible<sup>1</sup>.

L'hydrolyse du  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , vers les pH basiques, moyen apparemment simple pour obtenir ces substances à l'état pur, se révèle conduire plutôt à des composés en constante évolution, d'où la nécessité d'étudier la cinétique de cette réaction, préalablement à son emploi à des fins préparatives. En outre, la connaissance de la cinétique de la réaction d'hydrolyse doit apporter des éléments utiles à la meilleure compréhension du mécanisme des réactions de double décomposition avantageusement

utilisées à des fins préparatives, mais difficiles à étudier, parce que plus complexes (concentrations élevées, plus grand nombre d'ions entrant en réaction).

Pour établir un modèle cinétique qui tienne compte, au plus proche, des résultats expérimentaux, le problème de la nucléation et de la croissance des microcristaux formés doit être abordé de manière générale ; le problème de la dissolution et de la transformation topochimique des composés apatitiques est traité de manière plus particulière.

La comparaison des résultats expérimentaux et de la théorie permet de conclure à l'existence d'un composé apatitique hexacalcique ; c'est un exemple de la contribution de l'étude de la cinétique à un problème considéré jusqu'ici comme purement morphologique.

### 2 Cinétique de la précipitation

#### 2.1 Définitions

La précipitation englobe tous les phénomènes par lesquels un corps de fond prend naissance à partir d'une solution. Elle englobe à la fois la nucléation et la croissance des noyaux ou cristaux. La *nucléation* désigne l'apparition d'un germe, soit au sein même de la solution sursaturée (nucléation homogène), soit sur les parois du récipient ou sur une impureté (nucléation hétérogène). Un germe qui atteint une taille critique donnée prend le nom de noyau ; au sens thermodynamique, ce dernier doit croître spontanément rangée par rangée, puis couche par couche pour former un cristal. La *croissance* est déterminée par les phénomènes d'amorçage des rangées (nucléation linéique) ou des couches (nucléation superficielle) d'une part, et par l'apport des ions depuis le sein de la solution vers la surface du noyau (diffusion spatiale), puis en surface vers le front de croissance (diffusion superficielle) d'autre part.

L'étude de la cinétique de précipitation déterminée par la diffusion thermique est négligée ; ces phénomènes n'interviennent que lors de la solidification des métaux.

Dans ce chapitre, nous rappelons de façon synthétique un certain nombre de résultats classiques de la théorie de la précipitation<sup>2,3</sup>, résultats auxquels nous nous

\* Reçu le 13 juillet 1971.

<sup>1</sup> P. LERCH, A. DELAY et R. LEMP, *Proceeding of the Second International Conference on Methods of preparing and storing labelled Compounds*, Brussels, November 28 - December 3, 1966/1145 ; P. LERCH, *Chimia* 21 (1967) 548 ; P. LERCH, A. DELAY, J.-J. GERING et R. LEMP, *Bull. Soc. Chim.* 1968, n° spécial, p. 1705.

<sup>2</sup> A. E. NIELSEN, *Kinetics of Precipitation*, Pergamon Press Ltd., 1964.

<sup>3</sup> R. F. STRICKLAND-CONSTABLE, *Kinetics and Mechanism of crystallization*, Academic Press, London/New York 1968.

référons ensuite pour établir la cinétique de précipitation des apatites calciques.

## 2.2 Nucléation spatiale

De manière tout à fait générale, à pression et température constantes, l'enthalpie libre de formation d'un germe de surface  $s$ , contenant  $n$  ions ou molécules, vaut :

$$\Delta G = \sigma s - \sigma n. \quad (1)$$

$\sigma$  est l'affinité du changement de phase et  $\sigma$  la tension interfaciale.  $\Delta G$  présente un maximum pour une valeur de  $n$ , notée  $n^*$ , et telle que si  $n < n^*$  le germe est instable et tend à disparaître, et si  $n > n^*$  le germe est stable et peut croître (noyau). En d'autres termes, cela signifie qu'une solution sursaturée est thermodynamiquement métastable et que, pour qu'elle précipite, il est nécessaire que des germes assez gros s'y forment, que seules les fluctuations statistiques d'amplitude suffisante peuvent produire (chocs en série). L'enthalpie libre  $\Delta G^*$ , qui correspond à la taille critique  $n^*$ , constitue l'énergie d'activation de la nucléation. Elle est minimum pour des germes sphériques et vaut :

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi \sigma^3 v^2}{3 \sigma^2} \bar{F} = \frac{n^* \sigma}{2}. \quad (2)$$

$v$  est le volume ionique ou moléculaire moyen et  $F$  le facteur d'homogénéité. Lors de la nucléation homogène,  $F = 1$ . Par contre, lorsque, par exemple, le germe apparaît sur une surface plane et forme une calotte sphérique :

$$F = \frac{(1 - \cos \theta)^2 (2 + \cos \theta)}{4}. \quad (3)$$

$\theta$  est l'angle de contact du germe et de la surface plane.  $F$  peut prendre toutes les valeurs entre 0 et 1, mettant en évidence l'effet « catalytique » de l'impureté lors de la nucléation hétérogène. Remarquons que tant pour la nucléation homogène qu'hétérogène, le rayon critique  $R^*$  du germe vaut :

$$R^* = \frac{2 \sigma v}{\sigma}. \quad (4)$$

Par la suite, nous exprimons l'affinité de changement de phase  $\sigma$  en fonction du coefficient de sursaturation  $\Sigma$ , rapport entre les concentrations des solutions sursaturée et saturée respectivement. En première approximation (solutions diluées), on peut écrire :

$$\sigma = kT \ln \Sigma. \quad (5)$$

Pour établir la loi cinétique de la nucléation spatiale, les points suivants doivent successivement être considérés :

a) La formation ou la désaggrégation des germes se fait ion par ion ou molécule par molécule.

b) En régime stationnaire et en négligeant les réactions de désaggrégation bimoléculaires, la vitesse de précipitation  $J$  par nucléation spatiale s'écrit :

$$J = - \frac{dc_1}{dt} = k_{n-1,n} c_1 c_{n-1} - k_{n,n-1} c_n \quad (\text{mole cm}^{-3} \text{s}^{-1}). \quad (6)$$

$c_i$  représente la concentration en germes de dimension  $i$  dans la solution.

c) (6) peut se noter :

$$J = -k_{n,n-1} c_n^e \frac{d}{dn} \left( \frac{c_n}{c_n^e} \right). \quad (7)$$

Car à l'équilibre (indice  $e$ ),  $J = 0$ , et :

$$c_1^e = \frac{k_{n,n-1}}{k_{n-1,n}} \frac{c_n^e}{c_{n-1}^e}. \quad (8)$$

d) Parce que la vitesse de désaggrégation d'un germe est limitée par la diffusion des produits de réaction, nous utilisons la première loi de FICK et exprimons  $k_{n,n-1}$  en fonction de la constante de diffusion  $D$  et de la distance minimum  $\lambda$  entre deux positions successives du ion diffusant :

$$k_{n,n-1} = \frac{D}{\lambda^2}. \quad (9)$$

e) Une expression de  $c_n^e$  est obtenue en annulant à l'équilibre la relation (1) développée autour de  $n^*$  jusqu'à la dérivée seconde. La terme  $kT \ln x_n^e$  tient compte de la dispersion des germes jusqu'à une fraction molaire  $x_n^e = c_n^e V_s$ ;  $V_s$  est le volume molaire du solvant ; en utilisant (5) :

$$c_n^e = \frac{1}{V_s} \exp \left[ \left( \frac{n^*}{2} - \frac{(n-n^*)^2}{6n^*} \right) \ln \Sigma \right]. \quad (10)$$

f) (7) est intégré entre  $n$  et  $\infty$  en utilisant les approximations :

$$c_n/c_n^e = 0, \text{ pour } n > n^* ;$$

$$c_n/c_n^e = 1 \text{ et } \operatorname{erfc} \left[ \sqrt{\frac{\ln \Sigma}{6n^*}} (n-n^*) \right] = 2, \text{ pour } n \ll n^*.$$

L'expression générale de la cinétique de nucléation spatiale s'écrit :

$$J = \frac{D}{V_s \lambda^2} \sqrt{\frac{\ln \Sigma}{6\pi n^*}} \exp \left[ -\frac{n^* \ln \Sigma}{2} \right]. \quad (11)$$

$n^*$  et  $\sigma$  sont liés par la relation (2). D'autre part, dans un domaine de  $\Sigma$  pas trop étendu :

$$(\partial \ln J / \partial \ln \Sigma)_\sigma = 2 / \ln \Sigma + n^* \cong n^*. \quad (12)$$

(12) permet de poser :

$$J \sim \Sigma^{n^*} \sim c^{n^*}. \quad (13)$$

La cinétique de la nucléation spatiale peut être considérée comme d'ordre  $n^*$ .

### 2.3 Nucléation superficielle

A la suite d'une nucléation spatiale par exemple, lorsqu'un certain nombre de noyaux sont présents, une nucléation superficielle prend le pas qui conduit à la formation de germes sur les noyaux déjà formés.

Par référence à la nucléation hétérogène, la relation :

$$\sigma_{\alpha\beta} \cos \theta + \sigma_{\beta p} - \sigma_{\beta p} = 0 \quad (14)$$

sert à définir l'angle de contact  $\theta$  entre la phase précipitée  $\alpha$  et l'impureté  $p$  ( $\beta$  est la phase liquide). Lorsque  $p$  est de même nature que  $\alpha$ , l'angle de contact est nul. La nucléation superficielle conduit à l'apparition d'un germe d'épaisseur monoionique ou monomoléculaire.

Les étapes successives de l'étude de la nucléation superficielle sont analogues à celles de la nucléation spatiale déjà considérée. L'enthalpie libre de formation du germe vaut :

$$\Delta G_{\text{sup}} = l\sigma' - n_{\text{sup}}\theta. \quad (15)$$

$l$  est le périmètre du germe et  $\sigma'$  la tension linéique mesurable sur le bord du germe.

Le maximum de  $\Delta G_{\text{sup}}$  permet de définir les valeurs critiques et vaut, par exemple, pour un germe de forme circulaire :

$$\Delta G_{\text{sup}}^* = \pi v \sigma'^2 / d\theta = n_{\text{sup}}^* \theta. \quad (16)$$

La vitesse de nucléation superficielle est donnée par l'expression générale :

$$J' = \frac{D}{A_s \lambda^2} \sqrt{\frac{\ln \Sigma}{4\pi n_{\text{sup}}^*}} \exp[-n_{\text{sup}}^* \ln \Sigma] \quad (\text{mole cm}^{-2} \text{s}^{-1}). \quad (17)$$

$A_s$  est l'aire d'une couche monomoléculaire de solvant. La cinétique de la nucléation superficielle peut être considérée comme étant d'ordre  $n_{\text{sup}}^*$  :

$$J' \sim \Sigma^{n_{\text{sup}}^*} \sim c^{n_{\text{sup}}^*}. \quad (18)$$

Car dans un domaine du coefficient de sursaturation  $\Sigma$  pas trop étendu :

$$(\partial \ln J' / \partial \ln \Sigma)_{\sigma'} = \frac{3}{2 \ln \Sigma} - n_{\text{sup}}^* \cong n_{\text{sup}}^*. \quad (19)$$

### 2.4 Croissance des noyaux amorcée par nucléation superficielle

La croissance d'un noyau a lieu couche par couche et la croissance d'une couche rangée par rangée.

Chaque couche est amorcée par nucléation superficielle, chaque rangée par nucléation linéique ; l'étude de cette dernière montre qu'il n'existe pas dans ce cas de taille critique, si ce n'est pour un germe à un ion ou molécule. L'amorçage d'une rangée est quasi spontané. Le calcul de la vitesse de nucléation linéique montre que celle-ci varie peu avec le coefficient de sursaturation  $\Sigma$ .

La vitesse de croissance de chaque couche est limitée par la diffusion spatiale des ions de la solution vers la surface du cristal et, ensuite, par la diffusion superficielle des ions le long de la surface du cristal vers le front de croissance. La diffusion en une seule étape est peu probable. Les deux étapes s'enchaînent. La comparaison des vitesses nous montre que la diffusion superficielle est déterminante, parce que plus lente.

La croissance des cristaux résulte de la compétition entre la diffusion et la nucléation superficielles. Cela revient à comparer le temps moyen de nucléation superficielle  $\tau_1$  et le temps  $\tau_2$  qu'il faut au noyau superficiel pour atteindre l'aire  $A_i$  de la face cristalline :

$$\tau_1 = 1/(NJ'A_i), \quad (20)$$

$$\tau_2 = A_i^{1/2}/4k_r. \quad (21)$$

$k_r$  est la vitesse d'avance du front et  $N$  le nombre d'Avogadro. Lorsque la vitesse de croissance est telle que le front atteint les bords du cristal avant qu'une nouvelle nucléation se produise, nous parlons de croissance monocouche. Dans ce cas :  $\tau_1 > \tau_2$ .

La vitesse de précipitation est proportionnelle à celle de la nucléation superficielle  $J'$  et au rapport de la surface  $A_i$  d'une couche à celle d'un noyau superficiel.

$$J'_{\text{mono}} = \frac{A_i D}{A_s d^2 \lambda^2} \sqrt{\frac{\ln \Sigma}{4\pi n_{\text{sup}}^*}} \exp[-n_{\text{sup}}^* \ln \Sigma]. \quad (22)$$

$d$  est la dimension des ions ou molécules précipités.

La cinétique correspondante est d'ordre  $n_{\text{sup}}^*$  si l'on tient compte de l'approximation (19).

Lorsqu'au contraire la vitesse de croissance d'une couche est inférieure à la fréquence des nucléations, ces dernières peuvent avoir lieu sur une couche encore en croissance. L'examen microscopique de la surface du précipité montrerait alors l'apparition de petites pyramides en gradin et nous parlons dans ce cas de croissance multicouche :  $\tau_2 \geq \tau_1$ .

L'étude de la croissance multicouche par la géométrie statistique est compliquée. C'est pourquoi nous l'étudions en la simulant à l'aide d'une méthode du type Monte-Carlo. La vitesse de précipitation par croissance multicouche est plus lente que la croissance monocouche.

$$J'_{\text{multi}} = J'_{\text{mono}}/\theta_3. \quad (23)$$

Les résultats de la simulation permettent d'établir une relation empirique liant  $\theta_3$  aux dimensions de la face cristalline en croissance. Par exemple, dans le cas d'une face carrée :

$$\theta_3 = 0,557 \left( \frac{\tau_2}{\tau_1} - \frac{1}{2} \right)^{0,878} + 1. \quad (24)$$

La cinétique de croissance multicouche peut être considérée d'ordre  $n_{\text{sup}}^*$  comme dans le cas monocouche.

La vitesse de croissance est minimale lorsque la croissance d'un cristal ne se produit plus que par nucléation superficielle, par enrobage progressif du cristal par de nombreux noyaux superficiels.

### 2.5 Croissance des noyaux par dislocation<sup>4</sup>

On observe qu'un cristal peut croître même aux faibles sursaturations. Une telle chose est possible si l'on considère que le cristal croît au rythme de la diffusion par avance du front de croissance en spirale à partir d'une dislocation émergeant de la face du cristal. Les calculs de la vitesse de croissance tiennent compte des points suivants :

- la ligne du front de croissance s'appuie sur une spirale d'ARCHIMÈDE d'équation:  $\varrho = a\varphi$ .
- le rayon de courbure à l'origine  $r_0$  est égal au rayon critique d'un germe superficiel  $r_{\text{sup}}^*$  :

$$r_0 = r_{\text{sup}}^* = d^2 \sigma' / kT \ln \Sigma. \quad (25)$$

- A une certaine distance de l'origine, les spires peuvent être considérées comme parallèles. Leur croissance est assimilée à celle de gradins parallèles de hauteur  $d$ , pour lesquels un flux  $I'_{\text{disl}}$  sur la face du cristal peut se calculer en tenant compte des différents courants de diffusion.

$$I'_{\text{disl}} = 2D \sqrt{\frac{d}{\delta}} \frac{(c - c_s)}{\Delta r} \text{th} \left[ \frac{\Delta r}{2\sqrt{d\delta}} \right]. \quad (26)$$

$c_s$  est la concentration de la solution à saturation,  $\delta$  est l'épaisseur de la couche de diffusion spatiale. Ce calcul n'est évidemment valable que si l'écartement des spires  $\Delta r$  :

$$\Delta r = 4\pi d^2 \sigma' / kT \ln \Sigma \quad (27)$$

est plusieurs fois supérieur à  $\delta$ . C'est-à-dire si  $\Delta r > \sqrt{d\delta}$ , ce qui a lieu aux faibles sursaturations. Dans ce cas la cinétique est dite parabolique car :

$$I'_{\text{disl}} \cong \frac{D \sqrt{d/\delta} kT}{2\pi d^2 \sigma' c_s} (c - c_s)^2. \quad (28)$$

### 3 Cinétique de dissolution

La cinétique de dissolution en régime stationnaire est relativement aisée à traiter, si l'on considère le système globalement. Elle découle de la première loi de FICK :

$$\frac{dm}{dt} = -D \cdot s(V) \cdot \vec{\text{grad}} c. \quad (29)$$

$m$  s'exprime en mole,  $D$  en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $s(V)$  en  $\text{cm}^2$ ,  $\vec{\text{grad}} c$  en mole  $\text{cm}^{-4}$ . Pour exploiter cette relation et analyser des résultats expérimentaux, une difficulté majeure appa-

raît lorsque l'on cherche quelle forme donner à la fonction liant la surface  $s(V)$  au volume  $V$  du solide à dissoudre. Ce dernier est en effet lui-même fonction du degré d'avancement de la dissolution.

Lorsque les particules à dissoudre ont toutes même dimension et que leur attaque est isotrope, des relations simples peuvent être établies qui ne dépendent que de la géométrie ; par exemple :

$$s = 6(V)^{2/3} \quad (\text{cube}), \quad (30)$$

$$s = (36\pi)^{1/3} (V)^{2/3} = 4,835 V^{2/3} \quad (\text{sphère}). \quad (31)$$

pour les parallélépipèdes rectangles de hauteur  $H$  et de base carrée  $4R^2$  :

$$s = (2 + 4\alpha) \left( \frac{V}{\alpha} \right)^{2/3}, \quad (32)$$

avec  $\alpha = H/2R$  ; lorsque  $\alpha \gg 1$ , la dissolution est bi-dimensionnelle :

$$s = 4(HV)^{1/2} \quad (\text{aiguille à base carrée}), \quad (33)$$

$$s = (4\pi HV)^{1/2} = 3,544 (HV)^{1/2} \quad (\text{aiguille cylindrique}). \quad (34)$$

Lorsque  $\alpha \ll 1$ , la dissolution se fait dans une direction et ne dépend plus que de son degré d'avancement :

$$s = 8R^2 \quad (\text{plaquette carrée}), \quad (35)$$

$$s = 2\pi R^2 = 6,283 R^2 \quad (\text{disque}). \quad (36)$$

Nous distinguons deux cas limites : a) les plaquettes dont la surface massique est la plus grande se dissolvent le plus vite ; b) les sphéroïdes, dont la surface massique est la plus petite, se dissolvent le plus lentement. La comparaison est faite à dimension  $R$  égale. En réalité, il faut tenir compte encore de l'émiettement d'un cristal devenu trop mince en cours de dissolution.

Nous tenons compte d'un gradient de concentration (moyen), moteur de la dissolution, noté sous la forme :

$$|\vec{\text{grad}} c| = (c - c_s) / \delta. \quad (37)$$

Une agitation efficace de la solution est en général une condition suffisante pour créer de manière continue des courants de convection, au-delà de la couche de diffusion  $\delta$ .

### 4 Méthodologie\*

#### 4.1 Technique de l'hydrolyse de $\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$

Les  $\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$  (DCPH) du commerce ne conviennent pas, car presque tous ont apparemment subi un début d'hydrolyse au cours du lavage ou de pyrolyse

<sup>4</sup> W.K.BURTON, N.CABRERA et F.C.FRANK, *Philos. Trans. Roy. Soc. A* 243 (1951) 299.

\* Pour des détails voir R.LEMP, thèse (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne) 1970.

au cours du séchage. Nous le préparons nous-mêmes par double décomposition de  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  par  $\text{CaCl}_2/\text{NH}_3$  à  $30^\circ\text{C}$ <sup>5</sup>. Toutes les hydrolyses sont effectuées selon le même schéma : 2 g de DCPH sont rapidement introduits dans 1 litre d'eau à  $50^\circ\text{C}$ . Le pH est ajusté, puis maintenu à une valeur de consigne par addition de NaOH N/2 à l'aide d'une burette automatique asservie par impulsions à l'électrode de pH. En cours d'hydrolyse, des prélèvements sont effectués sous agitation, centrifugés et séchés sous vide à température ambiante. L'absence de lavage évite une hydrolyse subséquente du corps de fond; la quantité d'eau-mère résiduelle est trop faible pour influencer les analyses.

Ces dernières comportent le dosage de P et Ca, la mesure de la surface massique, le spectre d'absorption IR, la diffraction aux rayons X, parfois la thermogravimétrie. Elles permettent d'établir les bilans et d'identifier le corps de fond.

#### 4.2 Mesure de l'avance de la réaction par l'étude de l'équilibre des ions en solution<sup>6</sup>

Les ions présents lors de l'hydrolyse du DCPH sont  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{PO}_4^{---}$ ,  $\text{HPO}_4^{--}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ , et parfois  $\text{NO}_3^-$ , lorsque  $\text{HNO}_3$  est utilisé pour maintenir le pH au début de l'hydrolyse. En considérant les trois équilibres de dissociation de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , le bilan des ions orthophosphates et celui des charges, une relation simple est établie qui permet le calcul de la concentration en orthophosphate P.

$$P = A'R + B' \quad (38)$$

où :

$$R = [\text{Na}^+] + 2[\text{Ca}^{++}] - [\text{NO}_3^-], \quad (39)$$

$$A' = \frac{h^4 + K'_1 h^3 + K'_1 K'_2 h^2 + K'_1 K'_2 K'_3 h}{K'_1 h^3 + 2 K'_1 K'_2 h^2 + 3 K'_1 K'_2 K'_3 h}, \quad (40)$$

$$B' = \frac{h^5 + K'_1 h^4 + (K'_1 K'_2 - p_e) h^3 + (K'_1 K'_2 K'_3 - p_e K'_1) h^2 - p_e K'_1 K'_2 h - p_e K'_1 K'_2 K'_3}{K'_1 h^3 + 2 K'_1 K'_2 h^2 + 3 K'_1 K'_2 K'_3 h}. \quad (41)$$

$h$  est l'activité des  $\text{H}^+$ ,  $p_e$  le produit ionique de l'eau.

Les constantes de dissociation  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sont liées aux constantes  $K'_1$ ,  $K'_2$  et  $K'_3$  par les coefficients d'activité ionique individuels  $\gamma_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ ,  $\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ ,  $\gamma_{\text{HPO}_4^{--}}$  et  $\gamma_{\text{PO}_4^{---}}$ .

$$K'_1 = K_1 \gamma_{\text{H}_3\text{PO}_4} / \gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}, \quad (42)$$

$$K'_2 = K_2 \gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} / \gamma_{\text{HPO}_4^{--}}, \quad (43)$$

$$K'_3 = K_3 \gamma_{\text{HPO}_4^{--}} / \gamma_{\text{PO}_4^{---}}. \quad (44)$$

Les coefficients  $\gamma_i$  sont calculés par l'approximation linéaire de DEBYE et HÜCKEL parce que la force ionique  $\mu$  de la solution d'hydrolyse ne dépasse pas 15 mM/litre :

$$\ln \gamma_i = - \frac{Z_i^2 e^2}{2 \epsilon k T} \sqrt{\frac{8 \pi e^2 N}{1000 \epsilon k T}} \sqrt{\mu} = -0,5428 Z_i^2 \sqrt{\mu}. \quad (45)$$

$Z_i$  est le nombre de charges de l'ion  $i$ ,  $e$  la charge de l'électron,  $\epsilon = 69,47$  la constante diélectrique de l'eau,  $k$  la constante de BOLTZMANN,  $T$  la température absolue.

Entre pH = 6 et 9,5,  $B'$  est négligeable et l'expression (40) se simplifie :

$$A' = \frac{h + K'_2}{h + 2 K'_2}. \quad (46)$$

Un calcul simple de  $\mu$  peut être établi par bilan :

$$\mu = P(2/A' - 1) + [\text{Ca}^{++}] + [\text{NO}_3^-]. \quad (47)$$

Une valeur approchée de  $A'$ , obtenue en omettant les coefficients  $\gamma_i$  est suffisante pour (47).

Au cours de l'hydrolyse,  $[\text{Ca}^{++}]$  devient vite négligeable par rapport à NaOH (éventuellement  $\text{HNO}_3$ ) ajouté.  $P$  devient strictement proportionnel à la base ajoutée (moins  $\text{HNO}_3$ ). Le bilan du calcium et du phosphore permet d'exprimer le Ca/P molaire du corps de fond :

$$(\text{Ca/P}) = \text{Ca}_0 / (P_0 - A' [\text{Na}^+]). \quad (48)$$

La cinétique de l'hydrolyse peut aisément être suivie en enregistrant le débit de NaOH ajouté pour maintenir le pH. Les courbes obtenues sont appelées courbes d'hydrolyse.

#### 4.3 Analyses chimiques

L'établissement des bilans et leur vérification impliquent une grande précision des analyses de Ca et P effectuées sur les prélèvements. Un grand nombre de méthodes ont été comparées; les suivantes nous paraissent les plus précises :

- les orthophosphates sont mesurés par une méthode inspirée de A. GEE et V. R. DEITZ<sup>7</sup>. La concentration du complexe jaune molybdivanadophosphaté, en milieu perchlorique, est mesurée par spectrométrie différentielle à 390 nm. Les références sont préparées à partir de solutions standards de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . La précision atteint 1,4 ‰ SD en valeur relative pour 0,5 à 10  $\mu\text{M}$  de P—V.
- le dosage du calcium doit être effectué par titrage complexométrique en retour, parce qu'aux pH supérieurs à 5, l'anion orthophosphate, en excès dans les échantillons, précipite. L'étude comparative des différentes constantes de complexation apparentes, en présence d'une base aminée, nous mène à choisir l'EDTA/ noir ériochrome T/ $\text{Zn}^{++}$  ou l'EDTA/pourpre

<sup>5</sup> M. A. AIA, R. L. GOLDSMITH et R. W. MOONEY, *Ind. Eng. Chem.* 53 [1] (1961) 55.

<sup>6</sup> P. LERCH, R. LEMP, U. KRÄHENBÜHL et J. BOSSET, *Chimia* 20 (1966) 430.

<sup>7</sup> A. GEE et V. R. DEITZ, *Anal. Chem.* 25 (1953) 1320.



de phtaléine/Ba<sup>++</sup>. La précision atteinte est 2,5 %/SD pour 1 à 10 µM Ca<sup>++</sup> dans les 2 cas.

#### 4.4 Analyses structurales pour l'identification du corps de fond

L'identification des différentes variétés d'orthophosphates de calcium et l'appréciation de leur cristallinité sont rendues possibles grâce à la diffraction des rayons X à l'aide d'une caméra de GUINIER<sup>8,9</sup>. L'analyse qualitative et semi-quantitative nécessite l'emploi de diffractogrammes-types<sup>10,11</sup>. L'appréciation de la cristallinité, de l'eau de cristallisation ou adsorbée, la présence des groupes OH<sup>-</sup> libres (caractéristiques de l'hydroxylapatite) entre autre, est effectuée par analyse du spectre d'absorption infrarouge. La technique employée est celle de la pastille de KBr ou CsBr. Des spectres-types sont établis.

### 5 Application à l'hydrolyse de CaHPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O et discussion

#### 5.1 Modèle envisagé

Les courbes d'hydrolyse et les résultats des analyses nous permettent de proposer un modèle cinétique à cinq compartiments, (fig. 1), représentant successivement les quantités molaires Y<sub>1</sub> de CaHPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (DCPH) solide engagé dans l'hydrolyse, Y<sub>2</sub> de DCPH dissous dans l'eau-mère, Y<sub>3</sub> de Ca<sub>3</sub>H<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (OCP) précipité à partir de l'eau-mère, Y<sub>4</sub> de Ca<sub>9</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> · 2H<sub>2</sub>O (TCPH) résultant de la transformation topochimique de l'OCP et, enfin, Y<sub>5</sub> d'hydroxylapatite Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> (HA) formée à partir de TCPH.

Le modèle comprend 3 phénomènes distincts : la dissolution, la précipitation et les réactions topochimiques. La transformation à l'état solide des pseudoapatites en composés plus basiques a lieu avec libération d'H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> représentée sur la fig. 1 par les retrocouplages. L'opportunité de distinguer des composés définis (OCP, TCPH, HA) comme stades de l'hydrolyse est discutée plus loin. On montrera aussi que les compartiments OCP, TCPH, HA

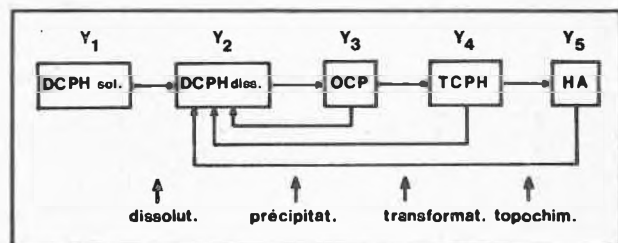


Fig. 1

<sup>8</sup> P. LERCH et C. VUILLEUMIER, *Chimia* 19 (1965) 598.

<sup>9</sup> C. VUILLEUMIER et P. LERCH, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 663.

<sup>10</sup> J. V. SMITH et coll., *Powder diffraction file*, American Society for Testing and Materials, 1966.

<sup>11</sup> A. O. MCINTOSH et W. L. JALLONSKI, *Anal. Chem.* 28 (1956) 1424.

doivent être complétés par un compartiment Ca<sub>6</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>6</sub> (HCP).

#### 5.2 La cinétique de dissolution

Observés au microscope, les cristaux de DCPH, utilisés à des fins d'hydrolyse, peuvent être considérés comme des plaquettes rectangulaires de dimensions moyennes : 33 × 21 × 1 µm<sup>3</sup>. Ces dimensions sont en accord avec les mesures de surface massique. Une fonction de surface est calculée sous forme paramétrique :

$$F(Y_1) = \begin{cases} s/s_0 = 1 - 0,1473\Delta + 0,0040\Delta^2, \\ V/V_0 = 1 - 1,0779\Delta + 0,0794\Delta^2 - 0,0014\Delta^3. \end{cases} \quad (49)$$

$\Delta$  est la profondeur de l'attaque en micromètre.

La désagrégation des plaquettes de DCPH en cours de dissolution ne peut être décrite par une expression mathématique simple. Cette difficulté ne porte pas à conséquence dans le cas de l'hydrolyse du DCPH, car l'émission intervient assez tard pour être masqué par les réactions de précipitation de l'OCP et de transformations topochimiques subséquentes. Nous nous autorisons à simplifier en considérant que la désagrégation débute lorsque l'avancement de la dissolution vaut 0,88 et en joignant la fonction de surface (49) en ce point à l'origine. Ce choix est dicté en grande partie par la structure du générateur de fonction utilisé pour la simulation. Le gradient de concentration (37) est exprimé en fonction de Y<sub>2</sub>, de V, volume total de la solution et de c<sub>s</sub>, concentration à saturation d'une solution de DCPH.

(29) devient :

$$\begin{aligned} \dot{Y}_1 &= \frac{dY_1}{dt} = - \frac{D \cdot s_0 \cdot F(Y_1) [c_s V - Y_2]}{\delta V (\text{DCPH})} \\ &= - A \cdot F(Y_1) \cdot (S - Y_2). \end{aligned} \quad (50)$$

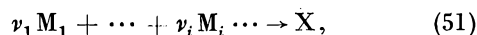
A est la constante de dissolution, c<sub>s</sub> le nombre de mole de DCPH par litre de solution saturée. Nous adoptons une valeur moyenne<sup>12,13</sup> considérée indépendante de la température et du pH, dans le domaine où se déroule l'hydrolyse : c<sub>s</sub> = 0,1 mole. Pour normaliser, nous posons en effet Y<sub>10</sub> = 1 et V = 86,1 litre, ce qui correspond aux dilutions expérimentales de 2 g de DCPH par litre.

#### 5.3 Calcul du coefficient de sursaturation et cinétique de précipitation

Le coefficient de sursaturation  $\Sigma_x$  d'une solution saturée de DCPH par rapport à un corps apatitique X peut être déduit des produits de solubilité L<sub>x</sub> et L<sub>DCPH</sub> des diverses entités et en tenant compte de l'équilibre des ions en présence. Pour la réaction de formation de X :

<sup>12</sup> C. D. HODGEMAN, *Handbook of Chemistry and physics*, 41st Ed. Chemical Rubber, Cleveland 1960.

<sup>13</sup> J. R. VAN WAZER, *Phosphorus and its compounds*, Interscience, New York 1958, vol. I, p. 517 et suivantes.



$$\log \Sigma_x = \frac{1}{\nu_x} [\sum_i \nu_i \log c_i - \log L_x]. \quad (52)$$

$\nu_x = \sum_i \nu_i$ ;  $c_i$  représente la concentration de chaque entité ionique  $M_i$  participant à la précipitation :

$$[Ca^{++}] = (L_{DCPH} \cdot K)^{1/2}, \quad (53)$$

$$[HPO_4^{--}] = (L_{DCPH} / K)^{1/2}, \quad (54)$$

$$[PO_4^{--}] = (L_{DCPH} / K)^{1/2} K'_3 / h, \quad (55)$$

$$K = K'_3 / h + 1 + h / K'_2 + h^2 / K'_1 K'_2. \quad (56)$$

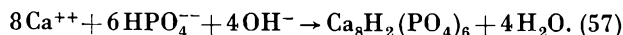
$K'_1$ ,  $K'_2$ ,  $K'_3$  et  $h$  sont définis à l'alinéa (4.2).

Les calculs montrent clairement que les coefficients  $\Sigma_x$  des apatites les plus basiques sont les plus grands pour tout pH supérieur à 4. Ils confirment que la précipitation des apatites calciques, donc l'hydrolyse du DCPH, ne peut avoir lieu en dessous de pH = 4.

Les cinq principaux mécanismes de précipitation se classent en trois modes : a) la nucléation spatiale ; b) la nucléation et croissance superficielles ; c) la croissance par dislocation ; caractérisées par leur ordre de réaction :  $n^*$ ,  $n_{sup}^*$  et 2 respectivement.

En comparant les vitesses de précipitation dans les conditions expérimentales de l'hydrolyse du DCPH (pH en particulier), il apparaît que :

a) le second mode est toujours déterminant ; b) la nucléation spatiale initialise toutefois toute précipitation ; elle se manifeste aussi aux pH supérieurs à 10, par la formation d'un précipité gélatineux et en raison de la très forte sursaturation ; c) le troisième mode n'intervient qu'à la fin de la précipitation, à un moment où le phénomène est masqué par les transformations topochemiques ; par contre, la cinétique parabolique est observée aux pH inférieurs à 7 ; d) l'ordre de la cinétique est inférieur à 20 ; il doit être égal à un multiple entier du nombre d'ions minimum participant à la précipitation et nécessaire à définir l'entité précipitée : 18 pour l'OCP, 21 pour TCPH, 24 pour HA ; en admettant par exemple que la réaction de précipitation de l'OCP soit :



L'ordre de réaction est proportionnel à l'enthalpie libre critique  $\Delta G^*$  de formation d'un germe, mesure de l'énergie d'activation de la précipitation ; on doit s'attendre à ce que la précipitation des orthophosphates moins basiques soit plus facile en dépit de leur solubilité supérieure. La vitesse de précipitation de l'OCP se déduit de ce qui précède, de (18) et de la fig. 1.

$$H = K_l [Ca^{++}]^8 [HPO_4^{--}]^6 [OH^-]^4, \quad (58)$$

ou encore :

$$H = L Y_2^8 (Y_2 + 2 Y_3 + 3 Y_4 + 4 Y_5)^6, \quad (59)$$

avec :

$$L = K_l K^{-6} V^{-14} [OH^-]^4. \quad (60)$$

$K_l$  est une constante de proportionnalité.

#### 5.4 Cinétique des réactions topochemiques

La structure de HA est bien connue ; celle de l'OCP ressort de la projection de la maille élémentaire sur le plan de base (001)<sup>14</sup> : on y relève une lacune centrale où le  $Ca^{++}$  est en défaut et le Ca/P molaire vaut 1 ; la zone située de part et d'autre du plan (100) possède la structure et le Ca/P de HA dont la maille peut s'y greffer sans grande distorsion. Cette structure confirmerait le caractère non stoechiométrique des composés apatitiques de Ca/P compris entre 4/3 et 5/3.

L'existence du composé TCPH de Ca/P = 3/2 fait l'objet de controverses. Certains le considèrent comme une entité chimique distincte de formule  $Ca_9(PO_4)_6 \cdot 2H_2O$ <sup>15,16</sup>. Sans prendre parti, morphologiquement parlant nous considérons le TCPH comme une entité distincte, étape de l'hydrolyse des apatites, parce qu'un changement net de cinétique apparaît au cours de l'hydrolyse de DCPH, lorsque le corps de fond accuse un Ca/P = 3/2 et en l'absence des raies caractéristiques de l'OCP sur les diffractogrammes aux rayons X.

Nous montrons plus loin que l'existence et la précipitation première d'un composé  $Ca_6(HPO_4)_6$ , (HCP) est presque certaine, à cause a) de l'examen des résultats d'expérience et de simulation, b) de la possibilité de greffer une maille HA au réseau cristallin de DCPH<sup>17</sup> et c) de l'existence d'apatites de Ca/P inférieurs à 4/3, mais bien moins solubles que DCPH. Une structure continue de HCP à HA peut être envisagée. Cependant nous ne possédons pas encore de diffractogrammes aux rayons X de HCP, contrairement à OCP et HA. Ceci tient à la labilité probable du composé aux pH où se déroule l'hydrolyse de DCPH.

Dans notre modèle, nous ramenons l'évolution du précipité à plusieurs étapes distinctes : d'OCP en TCPH et de TCPH en HA, ajoutant ultérieurement l'étape d'HCP en OCP.

La manière dont les pseudoapatites (parce qu'elles constituent l'ébauche de la maille de HA) se transforment en composés plus basiques n'est pas une redissolution suivie d'une nouvelle précipitation, car elle est contraire aux conclusions sur l'énergie d'activation de la précipitation. Les mécanismes sont de nature topochemique : soit par rétention de Ca, soit par élimination de  $H_3PO_4$ .

<sup>14</sup> H. NEWESELY, *Mh. Chem.* 95 (1963) 94-101.

<sup>15</sup> S. HENDRICKS, *Z. Kristallogr.* 81 (1932) 352.

<sup>16</sup> R. WALLEYS, thèse, Paris 1952.

<sup>17</sup> M. D. FRANCIS et N. C. WEBB, *Calc. Tiss. Res.* 6 (1971) 335.

Les analyses de calcium et d'orthophosphate en solution, effectuées en cours d'hydrolyse du DCPH montrent une forte prédominance du second mécanisme. En effet, les quantités de calcium en solution sont insuffisantes à assurer la transformation d'une quantité non négligeable de précipité, alors que le bilan de l'orthophosphate concorde. La cinétique de la transformation topochimique par élimination de  $H_3PO_4$  est du premier ordre; la diffusion de  $H_3PO_4$  dans le précipité n'intervient pas à cause de la très grande surface massique des apatites (10 à 100  $m^2/g$ ); la diffusion au sein de la solution est très rapide comparée aux vitesses de précipitation et à fortiori des réactions topochimiques.

### 5.5 Technique de simulation

Tout ce qui a été vu, permet de poser le système différentiel du modèle cinétique de la fig. 1 :

$$\dot{Y}_1 = \frac{dY_1}{dt} = -AF(Y_1)(S - Y_2), \quad (61)$$

$$\dot{Y}_2 = \frac{dY_2}{dt} = -\dot{Y}_1 - LY_2^8(Y_2 + 2Y_3 + 3Y_4 + 4Y_5)^6, \quad (62)$$

$$\dot{Y}_3 = \frac{dY_3}{dt} = \frac{L}{8} Y_2^8(Y_2 + 2Y_3 + 3Y_4 + 4Y_5)^6 - BY_3, \quad (63)$$

$$\dot{Y}_4 = \frac{dY_4}{dt} = \frac{8}{9} BY_3 - DY_4, \quad (64)$$

$$\dot{Y}_5 = \frac{dY_5}{dt} = \frac{9}{10} DY_4. \quad (65)$$

$A$  et  $S$  ont été définis,  $L$  est la constante de vitesse de précipitation,  $B$  la constante de vitesse de transformation topochimique de l'OCP en TCPH,  $D$  celle de TCPH en HA.

Pour vérifier le modèle proposé, attribuer des valeurs aux constantes et comparer les résultats théoriques aux résultats d'expérience, nous recherchons les solutions du système différentiel. Les conditions à l'origine sont toutes nulles, sauf  $Y_1 = 1$ .

### 5.6 Comparaison des résultats de la simulation et de l'expérience

Pour comparer les courbes d'hydrolyse simulées et expérimentales, ces dernières sont exprimées en «équivalence-orthophosphate libéré»  $Z$  et normalisées à 86,1 litre de solution  $[(DCPH)/2]$  :

$$Z(t) = 86,1 [NaOH] A' - Z_0. \quad (66)$$

$A'$  est tiré de (40).  $Z_0$  correspond à l'ajustage initial du pH. Il tient compte du facteur de dilution  $B'$  (41), du  $CO_2$  dissous et du titrage du DCPH dissous. L'unité de temps est le temps de latence  $T$  correspondant au temps où  $Z = 1/4$ . L'analyse mathématique du système diffé-

rentiel représentatif du modèle permet d'établir des abaques, qui, superposés aux courbes expérimentales normalisées, donnent une première estimation des paramètres  $A$ ,  $L$ ,  $B$  et  $D$  de la cinétique.

Une meilleure détermination des paramètres est obtenue par approches successives sur un ordinateur équipé d'un traceur et travaillant en simulateur (programme CSMP 1130)<sup>18</sup>. La figure 2 montre l'un des résultats obtenus à  $pH = 9$ . Le tableau 1 permet de comparer les valeurs des paramètres obtenus pour différents pH.

Tableau 1

| pH                 | = | 7,5  | 8,0  | 8,5   | 9,0  | 9,5   |
|--------------------|---|------|------|-------|------|-------|
| $A$                | = | 30   | 35   | 120   | 40   | 10    |
| $S$                | = | 0,1  | 0,1  | 0,1   | 0,1  | 0,1   |
| $L \cdot 10^{-14}$ | = | 5    | 5    | 0,17  | 0,3  | 0,19  |
| $B$                | = | 1,1  | 1,7  | 2     | 4,5  | 30    |
| $D$                | = | 0,03 | 0,03 | 0,015 | 0,03 | 0,035 |

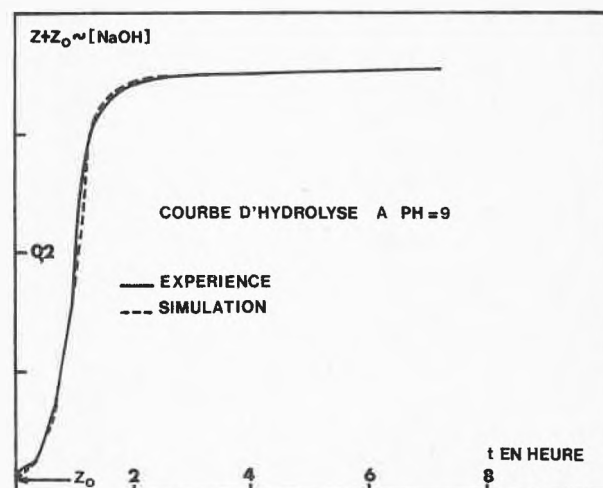


Fig. 2

### 5.7 Interprétation et conséquences

L'augmentation de  $B$  avec celle du pH confirme un résultat attendu : l'augmentation de la vitesse de transformation d'OCP en TCPH aux hauts pH.

En ce qui concerne le paramètre  $D$ , l'augmentation de la vitesse de transformation de TCPH en HA ne peut se déduire des expériences à moins que ces dernières aient pu être poursuivies sous atmosphère d'azote des jours, voire des semaines durant, ce que l'appareillage conçu pour effectuer des prélèvements rapides et fréquents, ne nous a pas permis. La présence du  $CO_2$  est, en effet, gênante parce qu'il réagit lentement avec la solution d'hydrolyse basique et provoque une importante consommation de soude nécessaire pour maintenir le pH, mais masquant celle titrant l'orthophosphate libéré par

<sup>18</sup> IBM Application Program, Program Reference Manual H 20-0282-1, 1968.

la transformation du TCPH en HA. Les problèmes techniques liés à la mesure précise du paramètre  $D$  étant hors de proportion avec les résultats intéressants le présent travail, ils ne seront abordés qu'ultérieurement. On peut cependant dire que même dans l'optique d'une structure continue des apatites calciques de  $\text{Ca/P} = 1$  à  $5/3$ , le composé TCPH correspond à un changement de structure (triclinique  $\rightarrow$  hexagonale), consécutif à des distorsions critiques dans la maille cristalline. La lenteur de l'hydrolyse au-dessus de  $\text{Ca/P} = 3/2$ , liée au paramètre  $D$ , doit s'expliquer par la structure de la maille où une libération de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  provenant du centre de la maille est très difficile<sup>19</sup>.

Les calculs d'erreur montrent que les variations de  $A$  aux  $\text{pH}$  inférieurs à 9 ne sont pas significatives. Au-dessus de  $\text{pH} = 9$ , une diminution significative s'explique, parce que la forte sursaturation de la solution aux  $\text{pH}$  élevés et la présence du grand nombre de cristaux de DCPH, favorisent la nucléation hétérogène. Un précipité gélatineux en résulte, comme nous l'avons déjà montré<sup>8,9</sup>. Ce précipité enrobe le DCPH et diminue conséquemment la surface active de dissolution en même temps que le paramètre  $A$ , qui en dépend. Cette interprétation est confirmée par d'autres<sup>17,20</sup>. Ainsi s'explique par ailleurs, les difficultés auxquelles nous nous sommes heurtés lorsque nous avons cherché à appliquer notre modèle cinétique à certaines courbes d'hydrolyse obtenues aux  $\text{pH}$  supérieurs. Ces courbes comportaient en effet plusieurs points d'inflexion, qui sont impossibles à obtenir par simulation. Aux  $\text{pH}$  supérieurs à 10, l'étude de l'hydrolyse de DCPH doit ultérieurement être entreprise en reconsidérant les trois points suivants : a) diminution de la surface active de dissolution du DCPH à la suite de l'enrobage de ce dernier par le précipité gélatineux formé d'apatite ; b) opportunité de conserver les compartiments 3 (OCP) et 4 (HA) de notre modèle ; c) ordre de la réaction de précipitation au cas où celle-ci s'avérerait être déterminée par nucléation spatiale.

Toutes les hydrolyses effectuées à ce jour ont montré un maximum du paramètre  $L$  entre  $\text{pH} = 7$  et  $\text{pH} = 8$ . L'explication ne peut être trouvée dans l'expression (60), établie en considérant que l'OCP précipite en premier. Cette expression présente un maximum à  $\text{pH} = 12$ , dû au terme  $[\text{OH}^-]^4$ , conséquence directe des 4  $\text{OH}^-$  nécessaires pour précipiter l'OCP. Cette basicité de l'OCP par rapport à celle du DCPH nous conduit à reprendre l'hypothèse de la précipitation première d'un composé  $\text{Ca}_6(\text{HPO}_4)_6$  (HCP) pseudoapatitique comme l'OCP. Ce

composé explique d'autre part la très faible solubilité de certains orthophosphates de calcium, obtenus par double décomposition et dont le  $\text{Ca/P}$  est compris entre 1 et  $4/3$ . Ces composés doivent avoir une structure apatitique continue de HCP à HA et non pas être des mélanges apatite/DCP<sup>19</sup>.

A cet effet, un compartiment X (représentant le nombre de mole d'HCP précipité) doit être inséré entre les compartiments 2 et 3 du modèle cinétique vu jusqu'ici (fig.1). Avec un tel modèle, tout ce qui a été dit de la dissolution reste valable ; il en va de même des transformations d'OCP en TCPH et de TCPH en HA. La transformation topochimique d'HCP en OCP est vraisemblable, l'argumentation étant semblable à celle développée pour l'OCP. Enfin la précipitation d'HCP est semblable à celle de l'OCP. Nous relevons cependant 2 points essentiels : a) la cinétique de précipitation d'HCP doit être d'ordre 12 ( $6 \text{ Ca}^{++} + 6 \text{ HPO}_4^-$ ) ; b) l'expression du paramètre  $L$  en fonction du  $\text{pH}$  présente un maximum (fig.3) en bon accord avec l'expérience.

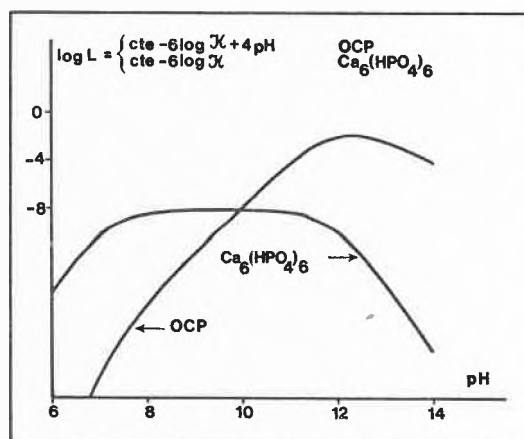


Fig. 3

Cette constatation fournit un argument de poids en faveur de l'existence d'HCP.

Remarquons au passage, que la courbe de  $L$  (fig.3), fixe, en bon accord avec l'expérience, les limites du domaine de  $\text{pH}$  hors duquel la précipitation n'a pas lieu et dans lequel l'hydrolyse se déroule conformément au modèle.

Ce travail a été réalisé à l'institut d'électrochimie et de radiochimie de l'EPF-Lausanne, sous la direction du Professeur P. LERCH et dans le cadre des recherches sur les réactions de formation et structure des apatites calciques. Nous tenons à remercier le Fonds National pour l'aide financière qu'il accorde à ces recherches et dont nous avons ainsi bénéficié.

<sup>19</sup> A. DELAY, thèse (EPF, Lausanne) à paraître.

<sup>20</sup> A. S. MIKHAILOV, Russ. J. Inorg. Chem. 13 [9] (1968) 1215.

# A propos de la stabilité et du mécanisme de décomposition des composés tétraorganiques du titane\*

Par RAFFAELE TABACCHI et ANDRÉ JACOT-GUILLARMOD  
Institut de chimie, Université de Neuchâtel

## Summary

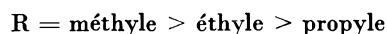
Thermal stability and decomposition mechanisms for some  $TiR_4$  compounds ( $R$  = benzyl, phenyl, methyl, *n*-butyl, cyclohexyl and vinyl) are discussed in the light of present knowledge.

## Stabilité

Il est connu que la faible stabilité thermique de plusieurs composés organométalliques est liée souvent à un facteur thermodynamique, probablement en raison de la faiblesse de la liaison métal-carbone, par rapport aux liaisons que le carbone forme avec d'autres composés, mais surtout avec lui-même<sup>1</sup>.

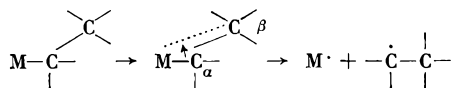
La liaison métal-carbone étant en général plutôt faible, d'autres facteurs qui déterminent la stabilité cinétique du composé organométallique seront donc à prendre en considération. On sait, par exemple, que la vitesse de décomposition dépend de la température et décroît avec la diminution de cette dernière. En effet, la synthèse des composés organométalliques demande souvent une température basse.

Pour plusieurs composés du type  $M-R$  ( $R$  = reste alkyle), la stabilité thermique décroît dans l'ordre :



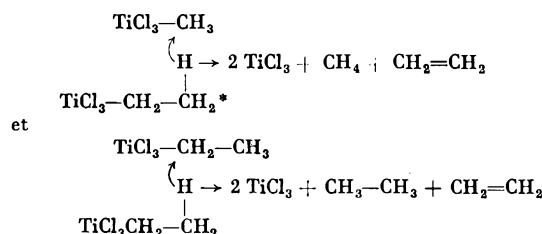
Les composés  $M$ -méthyle sont généralement très stables par rapport aux homologues supérieurs. L'instabilité de ces derniers doit être d'une part attribuée à l'effet inductif et, d'autre part, à l'affaiblissement de la liaison métal-carbone provoqué par des effets stériques<sup>1</sup>.

Une explication fréquemment utilisée est l'interaction exercée par l'atome de carbone  $\beta$  sur le métal qui donne lieu à un état de transition d'énergie plus basse que celle de la dissociation homolytique.



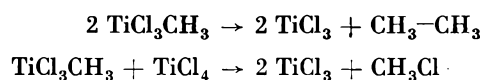
Cette interaction peut avoir lieu aussi avec un atome d'hydrogène porté par le carbone  $\beta$ , comme il a été proposé par DE VRIES<sup>2</sup>, pour expliquer le processus de décomposition des organotitaniques qui se forment par la réaction entre le tétrachlorure de titane et un composé organométallique. D'après cet auteur, il n'y aurait pas formation de radicaux libres lors de la décomposition ther-

mique ou photochimique des alkyl-trichlorures de titane. Cette décomposition aurait lieu par dismutation bimoléculaire, précédée d'une migration de l'atome d'hydrogène porté par le carbone  $\beta$  :



Sur la base de ces résultats, il semble, en effet, que les alkyl-trichlorures de titane ne possédant pas d'atome d'hydrogène sur le carbone en  $\beta$  sont les plus stables.

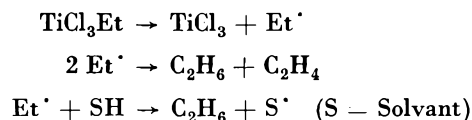
Toutefois, DE VRIES<sup>2</sup> mentionne que, à côté de la dismutation bimoléculaire, deux autres réactions peuvent avoir lieu :



mais dans aucun cas, il n'y a réaction avec le solvant ou formation de radicaux libres.

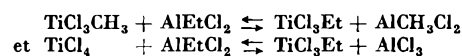
L'hypothèse de la dissociation homolytique avait été émise précédemment par plusieurs auteurs<sup>3-6</sup>.

Les radicaux formés peuvent réagir entre eux (dismutation) ou avec le solvant :



La formation de radicaux libres est démontrée par l'action catalytique (comparable à celle du peroxyde de benzoyle) dans la polymérisation du styrène. Les radicaux phényles donnent par couplage du diphenyle et des hydrocarbures non identifiés de haut poids moléculaire.

\* Produit des réactions :



<sup>3</sup> D.F. HERMAN et W.K. NELSON, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 3877, 3882.

<sup>4</sup> M.L. COOPER et J.B. ROSE, *J. Chem. Soc.* 1959, 795.

<sup>5</sup> E.J. ARLMAN et J.R. DE JONG, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 79 (1960) 910, 1319.

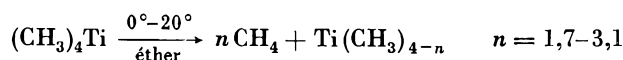
<sup>6</sup> D.B. LUDLUM, A.W. ANDERSON et C.E. ASHBY, *J. Amer. Chem. Soc.* 80 (1958) 1380.

\* Reçu le 14 juillet 1971.

<sup>1</sup> G.E. COATES, M.L.H. GREEN et K. WADE, *Organometallic Compounds*, vol. II, Methuen, London 1968.

<sup>2</sup> H. DE VRIES, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 80 (1961) 866.

Les travaux de RAZUVAEV, LATYAEVA et MALYSHEVA<sup>7</sup> sur la décomposition thermique du tétraméthyltitane méritent notre attention. Si à haute température et à l'état de vapeur, la réduction du titane IV est complète et très rapide (formation de titane métallique), à plus basse température (0°–20°) et en solution étherée, la décomposition conduit à la formation d'un produit insoluble dans l'éther et à la libération de méthane.



Le produit  $(\text{CH}_3)_{4-n}\text{Ti}$  est thermiquement stable jusqu'à 200° et contient des liaisons titane-carbone. Par hydrolyse (HCl 1N), il libère du méthane. Le rapport entre la quantité totale de ce gaz (décomposition thermique + hydrolyse) et le titane est voisin de quatre.

Ce résultat montre que les radicaux méthyles déshydrogènent l'éther. Seule une petite partie de ces radicaux arrache de l'hydrogène au tétraorganotitanique ou dimérise. En effet, le méthane obtenu ne contient que 1,1 à 2,4% d'éthane et 0,6 à 1,1% d'éthylène. En chauffant en tube scellé pendant 12 h à 250°–270° le produit de réduction  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_{4-n}$ , on obtient un mélange de gaz contenant 29% d'éthane et 70% de méthane. Le processus de décomposition thermique à 0° est accéléré par addition de Ni-Raney ou encore par l'addition de quantités supplémentaires de  $\text{Ti}(\text{CH}_3)_{4-n}$ .

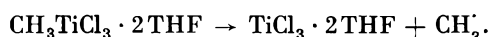
La composition du gaz libéré n'est, par contre, pas modifiée. Une étude analogue<sup>8</sup> effectuée en utilisant du tétraméthyltitane marqué au  $\text{C}^{14}$  a confirmé les premiers résultats et a permis de montrer que le produit solide qui, par combustion donne du  $\text{C}^{14}\text{O}_2$ , n'est pas un éthérate.

Dans un autre travail<sup>9</sup>, ces mêmes auteurs révèlent que, pendant la décomposition thermique, il se forme du paraldehyde par trimérisation du formaldéhyde. Cette dernière substance se forme probablement par l'attaque de radicaux méthyles sur l'éther (IV).

RAZUVAEV et coll.<sup>10</sup> qui ont aussi étudié la réaction du trichlorure de méthyltitane avec le tétrahydrofurane, observent que la décomposition de l'organotitanique en présence de mercure est à la fois hétérolytique et homolytique. En revanche, dans le cas du complexe  $\text{CH}_3\text{-TiCl}_3 \cdot \text{THF}$ , le deuxième processus est favorisé.

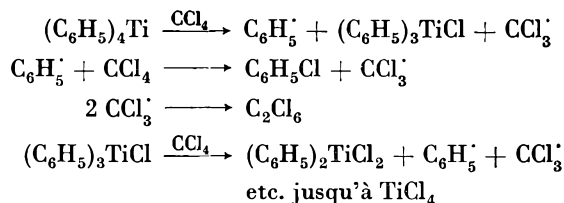
D'YACHKOVSKII et coll.<sup>11</sup> se sont aussi penchés sur ce problème.

D'après eux, la décomposition aurait lieu ainsi :



La formation de radicaux méthyles a été démontrée par le dégagement de  $\text{CH}_3\text{D}$  dans la réaction effectuée dans le  $d_5$ -toluène. Dans ce cas aussi, il y a donc réaction des radicaux formés avec le solvant.

En 1965, RAZUVAEV et coll.<sup>12</sup> avaient montré que, d'une manière analogue au diphenyl- et au diméthylcyclopentadienyltitane, le tétraphényltitane réagit aussi avec le tétrachlorure de carbone pour donner du tétrachlorure de titane, du diphenyle, du benzène, du chlorobenzène et de l'hexachloroéthane. Ces produits ne peuvent se former que par des réactions mettant en jeu des radicaux libres<sup>13</sup>.



Récemment, la réaction analogue avec le tétraméthyltitane a été étudiée par les mêmes auteurs<sup>14</sup>.

Dans ce cas aussi, des produits tels que le méthane, l'hexachloroéthane, le chlorure de méthyle et le paraldehyde ne peuvent se former que par un processus homolytique. Une dernière preuve en faveur de ce mécanisme est la décomposition thermique du tétraphényltitane, marqué au  $\text{C}^{14}$ , en présence de diphenylacétylène dans l'éther<sup>15</sup>. Parmi les produits de réaction, seuls le diphenyle et partiellement le tétraphényléthylène possèdent du  $\text{C}^{14}$ , tandis que l'hexaphénylbenzène est inactif.

La théorie de CHATT<sup>16</sup> qui attribue à la structure électronique particulière des métaux de transition la cause principale de l'instabilité de leurs dérivés organiques est encore aujourd'hui acceptée par tous les auteurs.

La stabilité thermique des tétraorganotitaniques mérite une étude plus détaillée. Rappelons que les indications fournies par la littérature sont les suivantes :

Tableau 1

| $\text{TiR}_4$                                 | Stabilité thermique        | Références |
|------------------------------------------------|----------------------------|------------|
| $\text{Ti}(\text{CH}_3)_4$                     | — 80° à l'état cristallin  | 17         |
|                                                | ~ 0° en solution étherée   | 18         |
| $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$            | — 20° en solution étherée  | 19         |
| $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5)_4$ | < 61° à l'état cristallin  | 20         |
|                                                | ~ 130° en solution toluène | 20         |

<sup>12</sup> G. A. RAZUVAEV, K. S. MINSKER, V. N. LATYAEVA et Y. A. SANGALOV, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 163 (1965) 906.

<sup>13</sup> G. A. RAZUVAEV et V. N. LATYAEVA, *Organomet. Chem. Rev.* 2 (1967) 348.

<sup>14</sup> V. N. LATYAEVA, V. I. KULEMIN, A. V. MALYSHEVA et G. A. RAZUVAEV, *Zh. Obshch. Kim.* 39 (1969) 147; *Chem. Abstr.* 70 (1969) 96 893.

<sup>15</sup> G. A. RAZUVAEV, V. N. LATYAEVA, G. A. KILYAKOVA et A. P. BATALOV, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 185 (1969) 369; *Chem. Abstr.* 71 (1969) 30 569.

<sup>16</sup> J. CHATT, *Record Chem. Progr.* 21 (1960) 147.

<sup>17</sup> H. J. BERTHOLD et C. GROH, *Z. anorg. allg. Chem.* 319 (1963) 230.

<sup>18</sup> K. H. THIELE et J. MÜLLER, *J. prakt. Chem.* 38 (1968) 147.

<sup>19</sup> G. A. RAZUVAEV, V. N. LATYAEVA, A. V. MALYSHEVA et G. A. KILYAKOVA, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 150 (1963) 556.

<sup>20</sup> U. GIANNINI et U. ZUCCHINI, *Chem. Commun.* 1963, 940.

<sup>7</sup> G. A. RAZUVAEV, V. N. LATYAEVA et A. V. MALYSHEVA, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 173 (1967) 1353.

<sup>8</sup> V. N. LATYAEVA, A. P. BATALOV et A. V. MALYSHEVA, *Zh. Obshch. Kim.* 38 (1968) 280; *Chem. Abstr.* 69 (1968) 52 257.

<sup>9</sup> G. A. RAZUVAEV, V. N. LATYAEVA et A. V. MALYSHEVA, *Zh. Obshch. Kim.* 37 (1967) 2339; *Chem. Abstr.* 68 (1968) 873 807.

<sup>10</sup> G. A. RAZUVAEV et L. M. BOBINOVA, *Doklady Akad. Nauk SSSR* 152 (1963) 1363.

<sup>11</sup> F. S. D'YACHKOVSKII, N. E. KHRUSHCH et A. E. SILOV, *Kinet. Katal.* 9 (1968) 1006; *Chem. Abstr.* 70 (1969) 36 865.

Tableau 2. Stabilité de  $TiR_4$  dans l'éther à ébullition

Résultats des analyses exprimés en mmoles ou ions mg, après hydrolyse

| R:                               | $CH_2-C_6H_5$     | $C_6H_5$         | $CH_3$           | $C_6H_{11}$ | $n-C_4H_9$       | $CH_2=CH$ |
|----------------------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------|------------------|-----------|
| <i>Conditions expérimentales</i> |                   |                  |                  |             |                  |           |
| $TiR_4$                          | 10,3 <sup>a</sup> | 3,5 <sup>b</sup> | 6,0 <sup>b</sup> | 4,0         | 5,5 <sup>b</sup> | 7,8       |
| Ether ml                         | 150               | 100              | 150              | 100         | 100              | 150       |
| Reflux (heures)                  | 1,5               | 2                | 1,5              | 2           | 14 <sup>c</sup>  | 1         |
| <i>Résultats des analyses</i>    |                   |                  |                  |             |                  |           |
| $Ti^{3+}$ d                      | 0                 | 0,1              | 0,5              | 0,75        | 2,3              | 6,4       |
| $Ti^{4+} + Ti^{3+}$              | 10,3              | 3,5              | 6,0              | 4,0         | 5,5              | 7,8       |
| RH                               | 43,0              | 14,4             | 20,5             | 11,8        | 7,6              | 5,0       |
| R—R                              | —                 | traces           | —                | —           | isomères $C_8$   | —         |
| % $Ti^{3+}/Ti^{tot}$             | 0                 | 3                | 8                | 19          | 42               | 80        |
| RH/ $Ti^{4+}$                    | 4,1               | 4,2              | 3,7              | 4,1         | 0,9              | 0,7       |

<sup>a</sup> BOUSTANY et coll.<sup>26</sup>.<sup>b</sup> La solution contient aussi  $Ti(OBu)_6(MgX)_2$  en faible quantité.<sup>c</sup> Sans chauffage, laissé 14 heures à 10°.<sup>d</sup> Ces valeurs indiquent la quantité de  $Ti(III)$  formée lors du chauffage. La quantité initialement présente (0,2–0,5 ions mg) a été déduite.

Dans un récent travail, ZUCCHINI et coll.<sup>21</sup> montrent que le tétrabenzyltitane est très stable à 0° à l'état cristallin, tandis qu'en solution dans le toluène, il se décompose assez rapidement déjà à 60°.

Les halogénures de tribenzyltitane sont plus instables. Cette instabilité thermique augmente parallèlement à l'électronégativité de l'halogène. Par contre, la présence d'un substituant alcoxy semble augmenter la stabilité de l'organotitanique.

Ces résultats concordent soit avec nos observations<sup>22</sup>, soit avec celles de CLAUS et BEERMAN<sup>23</sup>, HERMAN et NELSON<sup>4</sup>.

Au cours de nos travaux, nous avons observé que l'élévation de la température au moment de la synthèse provoque la formation rapide de produits de réduction et empêche d'aboutir aux tétraorganotitaniques. En revanche, des solutions étherées de ces composés peuvent être conservées quelques heures à température ambiante et même chauffées à 35° (ébullition de l'éther).

Afin de pouvoir disposer de valeurs comparables, nous avons chauffé à reflux d'éther nos solutions de tétraorganotitaniques pendant 1–2 heures. Les résultats des analyses après hydrolyse sont donnés dans le tableau ci-dessus.

D'une manière générale, les résultats des essais montrent que la stabilité thermique des composés étudiés est plus grande que celle des composés correspondants décrits par la littérature.

Nous pensons que, spécialement dans le cas du tétraphényltitane, l'absence d'halogénures magnésiens libres<sup>24</sup>

et la faible concentration sont les facteurs responsables de cette augmentation de stabilité\*.

Au cours de nos travaux, nous avons remarqué à plusieurs reprises que l'évaporation d'une solution étherée de tétraorganotitanique conduit presque toujours, si elle est effectuée rapidement et à température trop haute, à la formation de produits de réduction du titane (IV).

Le tétraphényltitane que nous avons obtenu à l'état solide a montré un changement de couleur (de jaune à noir) après quelques minutes de séjour à température ambiante. Par contre, une solution étherée de ce même produit est déjà plus stable.

Il est important de relever que la polarité du solvant semble jouer ici un rôle important. En effet, ZUCCHINI et coll.<sup>21</sup> constatent que le tétrabenzyltitane est plus stable à l'état pur qu'en solution. Dans le cas particulier, nous avons aussi constaté l'étonnante stabilité de ce produit à l'état cristallin; toutefois, il ne nous semble pas que la réduction du titane (IV) soit plus rapide en solution dans le pentane que dans l'éther.

Dans la série des tétraalkyltitanes, à part le tétraméthyltitane, cette stabilité semble dépendre du nombre d'atomes de carbone de la chaîne. La théorie de DE VRIES<sup>2</sup> semble ici être confirmée. En effet, nous n'avons pas réussi à synthétiser des composés du type  $TiR_4$  ayant un ou plusieurs atomes d'hydrogène ( $R = \text{isopropyle}$ , éthyle, et *t*-butyle) portés par le carbone en  $\beta$ .

Le tétracyclohexyltitane ne semble pas obéir à la règle de DE VRIES. Il nous est difficile d'expliquer ce phénomène. D'une part, il pourrait simplement être attribué à la longueur de la chaîne carbonée et à la struc-

<sup>21</sup> U. ZUCCHINI, E. ALBIZZATI et U. GIANNINI, *J. Org. Chem.* 26 (1971) 357.<sup>22</sup> K. S. BOUSTANY, K. BERNAUER et A. JACOT-GUILLARMOD, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1080.<sup>23</sup> K. CLAUS et C. BEERMAN, *Angew. Chem.* 71 (1959) 627; Brev. allem. N° 1046048; brev. anglais N° 858541.<sup>24</sup> G. J. DUBSKY, K. S. BOUSTANY et A. JACOT-GUILLARMOD, *Chimia* 24 (1970) 17.\* Dans le cas des essais du tableau, les halogénures de magnésium se trouvent sous forme de complexe  $Ti(OBu)_6(MgX)_2$ <sup>25</sup>.<sup>25</sup> R. TABACCHI, K. S. BOUSTANY et A. JACOT-GUILLARMOD, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1971.<sup>26</sup> K. S. BOUSTANY, K. BERNAUER et A. JACOT-GUILLARMOD, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 305.



ture cyclique, et d'autre part, au fait que par décomposition homolytique, le radical obtenu est secondaire.

Nous avons vu en discutant les spectres RMN du tétraphényl- et du tétrabenzyltitane<sup>27</sup> que dans ce dernier cas (structure tétraédrique), les besoins électrophiles du métal sont probablement satisfaits par des électrons  $\pi$  du substituant ou d'un système trihaptobenzyl-que.

Dans la série aliphatique, les composés correspondants, le tétravinyl- et le tétraallyltitane devraient théoriquement montrer des rapports de stabilité analogues.

Expérimentalement, on peut déjà constater que, contrairement au tétraéthyl-, le tétravinyltitane peut être synthétisé et conservé quelques heures à  $-80^\circ$ . Quant au tétraallyltitane, nous pensons qu'il est stable au moins jusqu'à  $-20^\circ$ .

Sur la base de nos résultats, nous pensons donc que la stabilité thermique des tétraorganotitaniques dépend de nombreux facteurs :

- nature du pouvoir nucléophile et stabilité du radical aryle ou alkyle lié à l'atome de titane,
- possibilité de stabilisation par un système mettant en jeu des électrons  $\pi$ ,
- polarité du solvant et concentration,
- absence d'impuretés (acides de LEWIS),
- absence d'atomes d'hydrogène sur le carbone en  $\beta$  dans les groupes alkyles.

### Mécanisme de décomposition

ZUCCHINI et coll.<sup>21</sup> constatent que la décomposition thermique du tétrabenzyltitane dans l'éther ou les hydrocarbures ne conduit pas à la formation de produits de couplage des restes organiques (dibenzyle), mais uniquement à du toluène. À l'aide de solvants deutérés, il leur a été possible de montrer que ce toluène ne provient pas d'une réaction entre les radicaux benzyle et le solvant, mais plutôt de l'attaque de ces radicaux sur d'autres groupes benzyle liés au titane. Le nombre de moles de toluène formé pendant la décomposition étant plus grand que le nombre d'équivalents de titane (III) produit, conduit à penser que la réduction du titane (IV) et la formation de toluène sont deux processus indépendants.

Sur la base de nos essais, nous pensons que la décomposition radicalaire est la plus fréquente. Lors des tentatives de synthèse des alkyltitaniques (éthyle, isopropyle, tert. butyle), nous avons obtenu, malgré le taux de décomposition très élevé, des quantités importantes d'hydrocarbures correspondants. Ces produits peuvent s'être formés soit par l'attaque des radicaux libres sur le solvant, soit par un mécanisme intermoléculaire analogue à celui proposé par BÜRGER et NEESE<sup>28</sup>.

Comme TSUTSUI et ARIYOSHI<sup>29</sup>, nous avons remarqué que le tétravinyltitane donne, par décomposition, plusieurs produits de couplage des radicaux vinyliques.

Nous avons encore observé que le tétrachlorure de carbone réagit avec le tétraphényltitane seulement dans des conditions expérimentales particulières. En effet, l'addition de tétrachlorure de carbone à une solution étherée de tétraphényltitane n'a pas provoqué la formation des produits décrits par RAZUVAEV et coll.<sup>13</sup>. Par contre, en solution très concentrée, on observe avec le tétrachlorure de carbone, un brusque changement de coloration qui indique la réduction du titane (IV).

Dans le dessein de démontrer la formation de radicaux libres par une méthode physicochimique, nous avons essayé d'observer la décomposition photochimique du tétrabenzyltitane par résonance paramagnétique électronique (ESR).

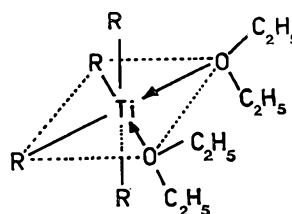
Dans le produit solide à  $20^\circ$ , sans dégazage, nous avons trouvé un faible signal à  $g = 2,0025$  (concentration  $4 \cdot 10^{-9}$  Mol Spins/g) qui pourrait être attribué à un radical organique.

L'intensité et la forme du signal ne suffisent cependant pas pour conclure à la présence de radicaux benzyles.

Par irradiation\* d'une solution de tétrabenzyltitane, nous avons observé la formation abondante de produits de décomposition sur la surface du tube de mesure et seulement un très faible signal correspondant à des traces de radicaux organiques ( $< 10^{-7}$  m/l Spins) qui pourraient être des radicaux benzyles.

ZEISS et SNEEDEN<sup>30</sup> qui ont étudié la décomposition de  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3 \cdot 3\text{THF}$  dans l'éther, tout en n'ayant pas observé la présence de radicaux benzyles, n'excluent pas la possibilité d'une rupture homolytique de la liaison M-C. Il est en effet possible que les radicaux benzyles restent dans le complexe organochromique et réagissent ensuite avec d'autres groupes benzyles ou avec le solvant.

Dans notre cas, les radicaux benzyles formés par la scission de la liaison titane-carbone auraient du pouvoir être observés à  $-196^\circ$  dans l'éther parce que, dans ces conditions, ils devraient être stabilisés par l'état solide, sauf s'ils se trouvent dans une position très voisine et favorable à la dimérisation. Si l'on admet que la structure du complexe tétraorganotitanique est la suivante<sup>31</sup>



\* Nous avons irradié la substance dégazée pendant 50 minutes à la lumière du mercure  $\lambda \geq 280$ , d'abord à la température de l'azote liquide et ensuite à  $20^\circ$ .

<sup>29</sup> M. TSUTSUI et J. ARIYOSHI, *Trans. New York. Acad. Sci.* 26 (1964) 431.

<sup>30</sup> H. H. ZEISS et R. P. A. SNEEDEN, *Angew. Chem. Int. Ed.* 6 (1967) 435.

<sup>31</sup> K. H. THIELE et J. MÜLLER, *Z. anorg. allg. Chem.* 362 (1969) 113.

<sup>27</sup> R. TABACCHI et A. JACOT-GUILLARMOUD, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1977.

<sup>28</sup> H. BÜRGER et H. J. NEESE, *J. Org. Chem.* 21 (1970) 381.

et que, à la décomposition, la rupture homolytique des liaisons voisines est très rapide, il semble très vraisemblable que les deux radicaux  $R^{\cdot}$  interagissent aussi rapidement.

Dans ces conditions, il est impossible qu'il apparaisse une quantité stationnaire suffisante de radicaux pouvant être observés.

Pour conclure, bien qu'aucun signal ESR n'ait pu être identifié comme étant celui d'un groupe benzyle, la dé-

composition homolytique n'est pas à exclure. Dans ce cas, le processus est intramoléculaire.

Nous remercions le Dr H. LOELIGER de CIBA-GEIGY à Bâle de l'interprétation des spectres ESR.

### Partie expérimentale

Les tétraorganotitaniques étudiés dans le tableau ont été préparés en solution étherée et analysés selon<sup>26</sup> dans le cas du tétrabenzyltitan et selon<sup>25</sup> dans le cas des autres composés.

## 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

## Azote asymétrique: racémisation et échange de deutérium dans des complexes macrocycliques\*

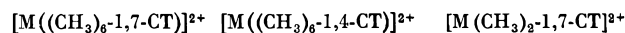
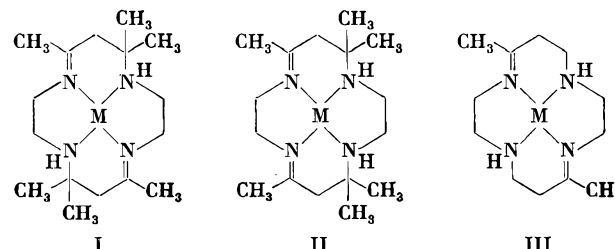
### Summary

Racemization kinetics of the  $Ni^{2+}$ - and  $Cu^{2+}$ -complexes of three macrocyclic ligands with coordinated nitrogen as asymmetric centers have been measured. Reaction rates of all the complexes are first order in complex concentration and in hydroxide ion concentration. Arrhenius activation energies are in general smaller for the copper compounds. Deuteration rates were measured for the  $Ni^{2+}$ -complex— $[Ni(CH_3)_6-1,7-CT]$  ( $NCS)_2$  (structure I) in a mixture of  $D_2O$  and  $d_6$ -dimethylsulfoxide at low  $pD$ -values. These rates are found to be higher by a factor of 400 than racemization rates under the same conditions, indicating mainly retention of configuration about the nitrogen center, as is found for inert N-asymmetric  $Co^{III}$ - and  $Pt^{II}$ -complexes.

En 1966, SARGESON et coll. réalisaient pour la première fois le dédoublement de complexes métalliques optiquement actifs dont l'activité optique était due uniquement à la présence d'un atome d'azote asymétrique<sup>1</sup>. Quelques exemples supplémentaires de tels complexes avec les métaux  $Pt^{II}$ ,  $Pt^{IV}$  et  $Co^{III}$  ont été signalés par la suite<sup>2</sup>. Récemment, D. H. BUSCH et coll. montrent que la forme racémique du complexe macrocyclique de  $Ni^{II}$  avec l'hexaméthyl-5,5,7,12,12,14-tétraza-1,4,8,11-cyclo-tétradécadiène-1,7 (I) est également dédoublable en deux énantiomères<sup>3</sup>.

Afin de mieux connaître la stabilité configurationnelle de l'azote coordonné de ces systèmes d'une part et pour permettre une comparaison avec les résultats obtenus

jusqu'à présent d'autre part, nous avons étudié la cinétique de racémisation de complexes de  $Ni^{2+}$  et de  $Cu^{2+}$  dans les systèmes suivants<sup>4</sup>:



Toutes les séparations en antipodes optiques ont été effectuées par chromatographie sur amidon avec HCl 0,01 N comme éluant. La méthode ne permet apparemment pas d'obtenir des substances optiquement pures. Dans un certain nombre de cas, l'enrichissement peut être sensiblement augmenté par précipitation fractionnée des perchlorates. Le précipité consiste essentiellement en racémate, les solutions restantes montrant des rotations spécifiques plus élevées. Les solutions obtenues de cette manière ont été directement employées pour la détermination polarimétrique des vitesses de racémisation.

En analogie avec les exemples de N-racémisation étudiés précédemment, une cinétique de premier ordre par rapport à la concentration du complexe et de premier

\* Les résultats de cette communication ont été présentés à l'assemblée générale de la Société suisse de chimie, Bâle, 17 octobre 1970.

<sup>1</sup> B. HALPERN, A. M. SARGESON et K. R. TURBULL, *J. Amer. Chem. Soc.* **88** (1966) 4630.

<sup>2</sup> D. A. BUCKINGHAM, I. R. MARZILLI et A. M. SARGESON, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** (1967) 825, 3428; P. HAAKE et P. C. TURLEY, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** (1968) 2293; J. B. GODDARD et F. BASOLO, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 2223.

<sup>3</sup> L. G. WARNER, N. I. ROSE et D. H. BUSCH, *J. Amer. Chem. Soc.* **89** (1967) 703.

<sup>4</sup> H. M. BLIGHT et N. F. CURTIS, *J. Chem. Soc.* 1962, 3016; N. SADASIVAN et I. F. ENDICOTT, *J. Amer. Chem. Soc.* **88** (1966) 5468; N. F. CURTIS, Y. M. CURTIS et H. K. J. POWELL, *J. Chem. Soc. A* 1966, 1015; L. G. WARNER, N. J. ROSE et D. H. BUSCH, *J. Amer. Chem. Soc.* **90** (1968) 6938; B. KORYBUT-DASZKIEWICZ et R. A. KOLINSKI, *Bull. Acad. Polon. XVII* (1969) 13.

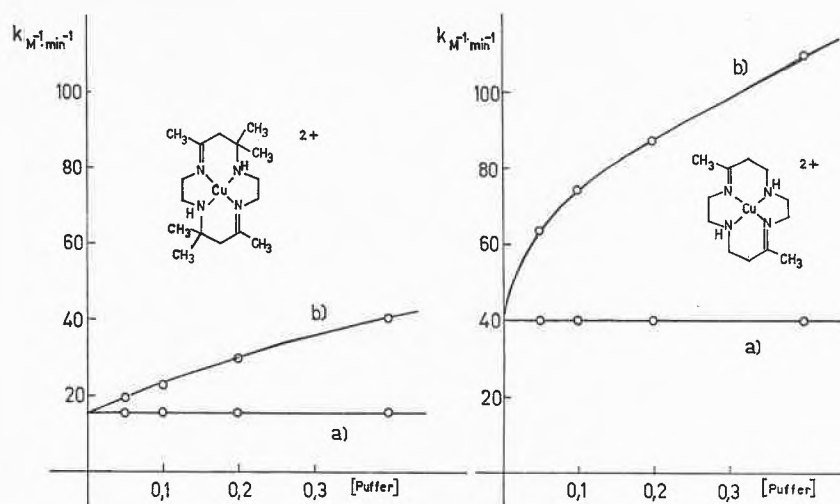
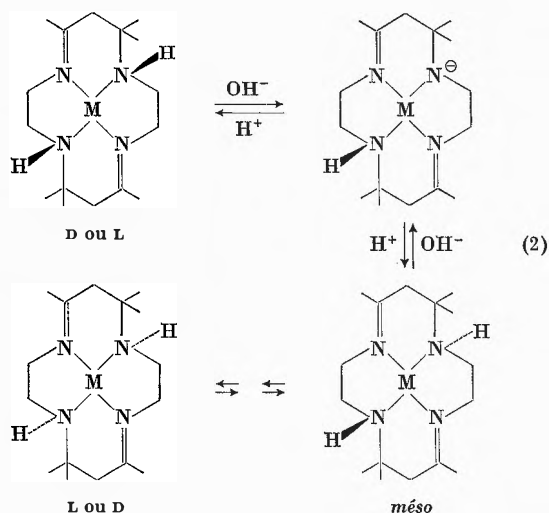


Fig. 1. Vitesse de racémisation en fonction de la concentration tampon; force ionique totale 0,4 NaClO<sub>4</sub>; pH = 9,50;  $t = 40^\circ\text{C}$  ( $c$  = concentration en  $\text{NH}_4^+$  resp. en  $\text{H}^+$ ). a)  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ , b)  $\text{enH}^+/\text{en}$

ordre par rapport à la concentration en  $\text{OH}^-$  a été obtenue dans tous les cas (1).

$$v_{\text{rac}} = k_{\text{R}}[\text{complexe}][\text{OH}^-]. \quad (1)$$

Etant donné que l'équilibre entre la forme racémique et la forme *méso* s'établit simultanément à la racémisation, le mécanisme suivant peut être proposé pour la racémisation (2)<sup>5</sup>:



Le tableau 1 réunit les résultats obtenus concernant la racémisation.

A une exception près, la concentration du mélange tampon est restée sans influence sur la vitesse de racémisation. Pour les complexes de cuivre, la vitesse n'était suffisamment grande qu'à des valeurs pH relativement élevées. La figure 1 montre une nette accélération en

Tableau 1. Racémisation de complexes macrocycliques optiquement actifs

|     | M                | $k_{\text{R}} (\text{M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$ | $t^\circ\text{C}$ | tampon                                                   | $E_a (\pm 0,5)$<br>(kcal/mole) |
|-----|------------------|------------------------------------------------------|-------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------|
| I   | $\text{Ni}^{2+}$ | $2,6 \cdot 10^4$                                     | $30^\circ$        | $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$<br>0,5 M | 34,1                           |
|     | $\text{Cu}^{2+}$ | $2,7 \cdot 10^1$                                     | $45^\circ$        | $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$<br>0,5 M              | 27,0                           |
| II  | $\text{Ni}^{2+}$ | $4,9 \cdot 10^4$                                     | $30^\circ$        | $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$<br>0,5 M | 26,7                           |
|     | $\text{Cu}^{2+}$ | $4,4 \cdot 10^2$                                     | $45^\circ$        | $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$<br>0,5 M              | —                              |
| III | $\text{Ni}^{2+}$ | $2,3 \cdot 10^5$                                     | $30^\circ$        | $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$<br>0,5 M | 31,0                           |
|     | $\text{Cu}^{2+}$ | $8,5 \cdot 10^1$                                     | $45^\circ$        | $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$<br>0,5 M              | 23,3                           |

fonction de la concentration du tampon lorsque ce dernier est formé avec de l'éthylènediamine comme base. Avec des ligands unidentés comme  $\text{NH}_3$  la vitesse reste par contre constante. Une catalyse semblable a pu être trouvée dans un autre des systèmes étudiés à des valeurs pH relativement basses<sup>6</sup>.

Une deuxième série de mesures concernait la vitesse d'échange du groupe N—H avec le deutérium. Ces mesures étaient nécessaires pour déterminer la stabilité configurationnelle de l'azote déprotoné. La vitesse de cet échange a pu être déduite de la variation des spectres RMN de  $[\text{Ni}((\text{CH}_3)_6\text{-1,7-CT})](\text{SCN})_2$  en fonction du temps dans  $\text{D}_2\text{O}/d^6\text{-DMSO}/\text{DCl}$ ; et en variant la concentration en DCl entre  $10^{-2}\text{M}$  et  $10^{-3}\text{M}$ . Ces mesures indiquent une variation de la vitesse d'échange en fonction du pH semblable à celle de la vitesse de racémisation. Une comparaison des valeurs de la vitesse d'échange  $\text{H} \rightleftharpoons \text{D}$  et de la vitesse de racémisation mesurées dans les mêmes conditions montre que la première est environ

<sup>5</sup> L'isomère *méso*, représentant environ 20% du composé à l'équilibre et à température ambiante dans le cas de  $[\text{Ni}((\text{CH}_3)_6\text{-1,7-CT})]^{2+}$  n'a pas pu être trouvé pour  $[\text{Ni}((\text{CH}_3)_6\text{-1,4-CT})]^{2+}$  (M.F. BAILEY et J.E. MAXWELL, *Chem. Comm.* 1966, 908). Les données cinétiques suggèrent néanmoins un mécanisme de racémisation analogue pour ces deux ligands.

<sup>6</sup> D.A. BUCKINGHAM, L.C. MARZILLI et A.M. SARGESON, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 5227.

400 fois plus grande. Vu la faible précision des mesures de vitesse par RMN, cette valeur doit être considérée comme un ordre de grandeur.

Ainsi, le rapport des vitesses d'échange et de racémisation se situe dans le même ordre de grandeur que pour des complexes de  $Pt^{II}$ . L'existence du macrocycle ne semble donc pas excercer d'influence particulière sur les paramètres cinétiques de la réaction d'inversion.

Une communication détaillée sera publiée ultérieurement dans *Bull. Acad. Polon. Sér. Sci. Chim.*

Nous remercions la Commission Fédérale des Bourses pour Etudiants Etrangers de l'octroi d'une bourse d'étude à un de nous (E.S.) ainsi que le Fonds national Suisse de la Recherche Scientifique pour son aide financière.

E. SLEDZIEWSKA<sup>7</sup>, L. PLACHTA, D. VONDERSCHMITT  
et K. BERNAUER

Laboratoire de chimie inorganique et analytique  
Université de Neuchâtel

<sup>7</sup> Adresse actuelle: Institut de chimie, Université Jagellon, Krupnicza 41, Cracovie (Pologne).

## Die Trennung von Carotinoidgemischen durch Gegenstromextraktion\*

### Summary

$\beta$ -carotene, echinenone, cryptoxanthin, canthaxanthin and zeaxanthin have been separated from each other by counter-current distribution. The solvent system used was methanol-water 95 : 5 and petroleum ether (b.p. 50 to 70°C).

Die Trennung von Carotinoiden ist ein Problem, welches bisher nicht in allen Fällen zur vollen Zufriedenheit gelöst werden konnte. Man bedient sich dazu im allgemeinen der Chromatographie, wobei je nach Problemstellung und den zu trennenden Mengen die Säulen-, Dünnschicht-, präparative Schicht- oder Papierchromatographie angewendet wird. Alle diese Methoden weisen aber auch gewisse Nachteile auf; vor allem treten durch Reaktionen mit dem Adsorptionsmittel oft Stoffverluste auf.

Eine andere Methode zur Trennung von Carotinoidgemischen bildet die Verteilung zwischen zwei nichtmischbaren flüssigen Phasen. Sie weist gegenüber den chromatographischen Methoden vor allem den Vorteil auf, daß der Trennvorgang sehr schonend verläuft. Bereits WILLSTÄTTER<sup>1</sup> gelang es, mit dieser Methode reine Carotinoide zu isolieren. Mit Hilfe von Craigschen Verteilungsapparaturen gelang CURL<sup>2,3,4,5,6</sup> die Trennung von Kohlenwasserstoffen, Monohydroxi-, Dihydroxi-, Monoepoxi-, Monoepoximonohydroxi-, Diepoxi-, Di-epoxidihydroxi- und Polyhydroxicarotinoiden aus verschiedenen Früchten. Der Nachteil dieser Methode liegt, neben dem hohen Preis der Apparaturen, vor allem in der Tatsache, daß viele zur Trennung geeignete Phasengpaare bei der Zerteilung ineinander Emulsionen bilden, womit die Trennung erschwert oder verunmöglicht wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde die von SIGNER<sup>7,8</sup> entwickelte Verteilungsapparatur verwendet, welche an unserem Institut bereits zur Trennung von Chlorophyll a und b sowie Phäophytin a angewendet wurde<sup>9</sup>. Diese Verteilungsapparatur arbeitet nach dem Prinzip der dauernden Bewegung zweier flüssiger Phasen ohne Zerteilung ineinander. Die 185 Kammern von je 10 ml totalen Lösungsmittelvolumen sind zu einem Zylinder vereinigt, der unter 45° zur Horizontalebene geneigt ist und um seine Längsachse rotiert, und zwar in unseren Versuchen mit 17,5 Umdrehungen pro Minute.

Die leichtere Phase, welche in jeder Kammer auf der schwereren Phase eine dünne Schicht bildet, tritt durch exzentrische Öffnungen in die nächste Kammer über und durchströmt so den Zylinder kontinuierlich.

Für diese vielstufigen Verteilungen ist eine vollständige Theorie ausgearbeitet. Sie gestattet bei bekanntem Verteilungskoeffizienten der Komponenten zwischen mobiler und stationärer Phase und bekannter Zahl der theoretisch wirksamen Kammern die ungefähre Vorausberechnung der Verteilungskurve.

Im Hinblick auf eine präparative Trennung der Carotinoide aus pflanzlichem Material und aus Reaktionsgemischen wurden vorerst Modellversuche mit reinen Carotinoiden durchgeführt, wobei als ruhende Phase 95% wässriges Methanol (rein), als bewegte Phase Petroläther (rein, Siedebereich 50 bis 70°C) verwendet wurde. In einem ersten Versuch wurden je 5 mg  $\beta$ -Carotin, Kryptoxanthin (3-Hydroxi- $\beta$ -carotin), Canthaxanthin (4,4'-Diketo- $\beta$ -carotin) und Zeaxanthin (3,3'-Dihydroxi- $\beta$ -carotin) getrennt bei einer Strömungsgeschwindigkeit der leichteren Phase von  $55 \pm 5$  ml/h. Das Verteilungsdiagramm (Abb. 1) zeigt, daß die vier Carotinoide völlig getrennt sind. Bereits sieben Stunden nach der Probeneinführung ist das  $\beta$ -Carotin vollständig eluiert, gefolgt

\* Eingegangen am 1. September 1971.

<sup>1</sup> R. WILLSTÄTTER und A. STOLL, *Untersuchungen über Chlorophyll, Methoden und Ergebnisse*, Verlag Springer, Berlin 1931.

<sup>2</sup> A. L. CURL, *J. Agric. Chem.* 2 (1954) 685.

<sup>3</sup> A. L. CURL, *J. Food Sci.* 26 (1961) 106.

<sup>4</sup> A. L. CURL, *ibid.* 26 (1961) 442.

<sup>5</sup> A. L. CURL, *ibid.* 27 (1962) 171.

<sup>6</sup> A. L. CURL, *ibid.* 27 (1962) 537.

<sup>7</sup> R. SIGNER und H. ARM, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 46.

<sup>8</sup> R. SIGNER und H. ARM, *Chemiker-Zig.* 95 (1971) 519.

<sup>9</sup> H. ARN, E. C. GROB und R. SIGNER, *Helv. Chim. Acta* 49 (1966) 85.

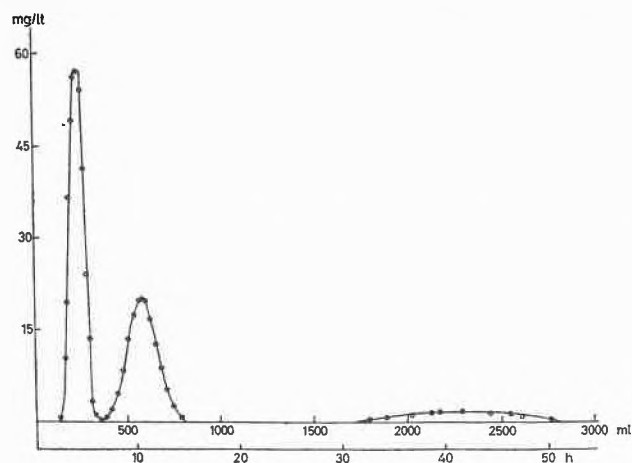


Abb. 1

von Kryptoxanthin, welches nach 15 Stunden völlig abgetrennt ist. Das Canthaxanthin, dessen Konzentration ein sehr flaches Maximum durchläuft, ist nach 50 Stunden vollständig eluiert. Das Zeaxanthin, welches zu diesem Zeitpunkt noch in den obersten Kammern der Apparatur in der ruhenden Phase gelöst ist, kann mit Methanol leicht eluiert werden und ist somit auch abgetrennt worden. Das Diagramm zeigt, daß für die vollständige Trennung von  $\beta$ -Carotin und Kryptoxanthin im gewählten System die höchstmögliche Eluierungsgeschwindigkeit gewählt wurde.

Die Abtrennung eines Carotinoides mit einem Verteilungskoeffizienten zwischen den beiden genannten Verbindungen kann im gewählten System nur mit einer kleineren Geschwindigkeit des Fließmittels erfolgen.

In einem zweiten Versuch wurde  $\beta$ -Carotin (Verteilungskoeffizient Petroläther : Methanol 95% = 100 : 0), Echinenon (3-Keto- $\beta$ -carotin, 93 : 7) und Kryptoxanthin (82 : 18) mit einer Eluierungsgeschwindigkeit von  $10 \pm 1$  ml/h getrennt. Das Verteilungsdiagramm (Abb. 2) zeigt, daß die Abtrennung des  $\beta$ -Carotins vom Echinenon befriedigend ist, die Trennung des letzteren vom Kryptoxanthin praktisch vollständig verläuft. Die Trennung

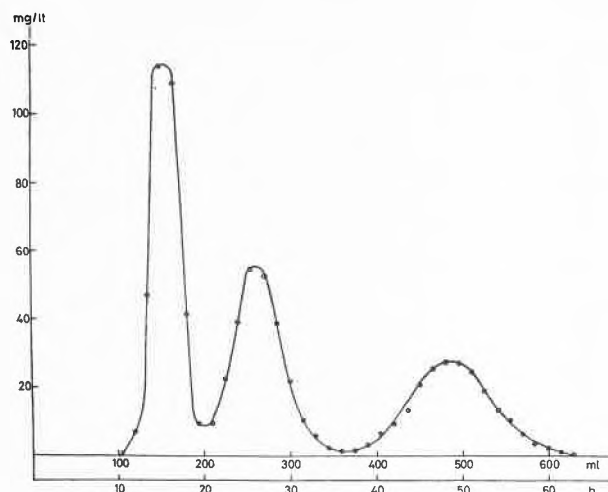


Abb. 2

aller fünf erwähnten Carotinoide in einem Arbeitsgang geschieht am vorteilhaftesten so, daß mit einer Fließmittelgeschwindigkeit von 10 ml/h begonnen wird und diese stark erhöht wird (in unserem Fall 120 ml/h), sobald alles Echinenon eluiert ist. Die Maxima werden durch diese erhöhte Fließgeschwindigkeit flacher, doch die Trennung wird ebenfalls gewährleistet.

Diese Modellversuche zeigen, daß die beschriebene Methode zur schonenden Trennung von Carotinoiden geeignet ist, besonders auch deshalb, weil die Apparatur so konstruiert ist, daß die Trennung unter Stickstoffatmosphäre ausgeführt werden kann.

Weitere Versuche zur Trennung von Carotinoid-epoxiden sowie von Carotinoiden mit gleichen funktionellen Gruppen sind zur Zeit im Gange.

Der Firma Hoffmann-La Roche in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

E. C. GROB, H. PFANDER, U. LEUENBERGER  
und R. SIGNER

Institut für organische Chemie der Universität Bern,  
Länggäßstraße 7, 3000 Bern

## The Crystal Structure of $\text{CdPd}(\text{CN})_6$ \*

### Summary

$\text{CdPd}(\text{CN})_6$  has a cubic face-centered unit cell with  $a = 10.911(4)$  Å. The cell contains four formula units. The measured and calculated density is  $1.92 \text{ g cm}^{-3}$ .  $\text{CdPd}(\text{CN})_6$  is a polymeric cyanide having Pd—C—N—Cd bridges.

The crystal structure of various cubic polynuclear transition metal cyanides is characterized by fractional occupancies of certain crystallographic positions<sup>1</sup>. The

corresponding vacancies are assumed to occur completely at random leaving thus the cubic symmetry of the unit cell. For the very common stoichiometry  $\text{M}_3^{\text{A}}[\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M}^{\text{A}}$  is a divalent,  $\text{M}^{\text{B}}$  a trivalent metal,  $x$  varies between 11 and 14) there are only  $2\frac{2}{3}\text{ M}^{\text{F}}$  ions on a fourfold position. The extension of the structural properties of these Prussian Blue analogs<sup>1</sup> to compounds of the composition  $\text{M}^{\text{A}}\text{M}^{\text{B}}(\text{CN})_6$ , the valencies of  $\text{M}^{\text{A}}$  and  $\text{M}^{\text{B}}$  being +2 and +4, respectively, predicts a three-dimensional framework without vacancies. Further-

\* Received September 2, 1971.

<sup>1</sup> A. LUDI, H. U. GÜDEL and M. RÜEGG, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2224.

more, the compounds with this stoichiometry should not contain coordinated water molecules. Suitable compounds to test these predictions are the hexacyanopalladates (IV) of divalent metals.

Cadmium hexacyanopalladate (IV),  $\text{CdPd}(\text{CN})_6$ , has been prepared by mixing solutions of  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{H}_3\text{O})_2\text{Pd}(\text{CN})_6$ .<sup>2</sup> The white precipitate was redissolved in water. Colorless platelike crystals with edges of 0.1 to 0.3 mm could be obtained by slow evaporation of this solution at room temperature. Analytical data: Calculated for  $\text{CdPd}(\text{CN})_6$ : C 19.2, N 22.4, H 0%; found: C 19.3, N 21.9, H 0.3%.

Evidence for the polymeric structure of  $\text{CdPd}(\text{CN})_6$  is furnished by the infrared spectrum. The stretching frequency  $\nu(\text{CN})$  is observed at  $2185\text{ cm}^{-1}$  for the mononuclear  $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_6$ <sup>2</sup> and at  $2223\text{ cm}^{-1}$  for  $\text{CdPd}(\text{CN})_6$ . This frequency shift is typical for the formation of Pd–C–N–Cd linkage in the polynuclear cyanide<sup>3</sup>.

Precession and WEISSENBERG photographs show that  $\text{CdPd}(\text{CN})_6$  has a cubic face-centered unit cell. The cell constant  $a = 10.911(4)\text{ Å}$  has been determined from Si-calibrated high-angle WEISSENBERG photographs using  $\text{CuK}_\alpha$  and  $\text{CuK}_\beta$  radiation. With four units  $\text{CdPd}(\text{CN})_6$  per cell the calculated density is  $1.92\text{ g cm}^{-3}$ . The experimental value is  $1.92 \pm 0.01\text{ g cm}^{-3}$  (floatation in chlorobenzene-bromoform). We thus obtain complete agreement with the predictions. With four formula units per cell one has not to consider fractional occu-

pancies. On the basis of space group  $0_h^5 - Fm\bar{3}m^4$  the different atoms are assigned to the following positions:

|      |    |      |                                                   |
|------|----|------|---------------------------------------------------|
| 4 Cd | at | 4 a  | (0, 0, 0)                                         |
| 4 Pd | at | 4 b  | ( $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ , $\frac{1}{2}$ ) |
| 24 C | at | 24 e | ( $x_C$ , 0, 0)                                   |
| 24 N | at | 24 e | ( $x_N$ , 0, 0)                                   |

A first estimation of the Pd–C bond length can be made assuming the same distances C–N and Cd–N in  $\text{PdCd}(\text{CN})_6$  as in the isostructural ( $a = 10.925\text{ Å}$ )  $\text{Cd}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . The distances in the latter compound are Cr–C 2.05 Å, C–N 1.14 Å, Cd–N 2.27 Å<sup>5</sup>. Since the sum of the three distances Pd–C, C–N, Cd–N is equal to half the cell constant the resulting distance Pd–C is 2.04 Å. This distance may be compared with the bond length Ru–C of 2.03 Å in  $\text{Mn}_2\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ <sup>6</sup>, another polynuclear cyanide containing a  $4d^6$  metal.

A complete X-ray structure determination of  $\text{CdPd}(\text{CN})_6$  and other hexacyanopalladates (IV) is in progress.

#### Acknowledgments

We are indebted to Mr. A. EGLI (Dr. A. Wander AG, Bern) for performing the C, N, H determination. We thank the "Schweizerischer Nationalfonds" and the "Stiftung Entwicklungsfonds Seltene Metalle" for financial support.

A. LUDI and G. RON

Institut für Anorganische Chemie,  
Universität Bern, Freiestraße 3, CH-3000 Bern 9

<sup>2</sup> H. SIEBERT and A. SIEBERT, *Z. anorg. allg. Chem.* 378 (1970) 160.

<sup>3</sup> D. F. SHRIVER, S. A. SHRIVER and S. E. ANDERSON, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 725.

<sup>4</sup> *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. I, Kynoch Press, Birmingham 1952.

<sup>5</sup> H. U. GÜDEL, *Acta Chem. Scand.*, in press.

<sup>6</sup> M. RÜEGG, A. LUDI and K. RIEDER, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1773.

## Die Reaktion von Inamin-Carbonylverbindungen mit Propionaldehyd und Acetaldehyd\*

### Summary

The reaction between acetylenes (1) having both electron-donating and electronaccepting groups and propionaldehyde or acetaldehyde gives in the presence of  $\text{ZnCl}_2$  derivatives (5) of N,N-dimethylacrylamide in a highly stereoselective manner. The stereochemical course of the ring opening is elucidated by NMR experiments.

Acetylene (1) mit Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen lassen sich unter geeigneten Bedingungen zu Push-pull-Cyclobutadienen umsetzen<sup>1</sup>. In analoger Weise könnte die Reaktion mit Propionaldehyd (2) zu den Cyclobutadienen (3) führen, welche alternierend eine Push- und zwei Pull-Gruppen enthalten. Als Kon-

kurrenzreaktion kann ein nukleophiler Angriff von C (2) des Acetylens (1) an der Carbonylgruppe von (2) vorausgesehen werden, der über die Oxetene (4) zu den ungesättigten Säureamiden (5) führen sollte<sup>2</sup>, wobei auch ein Gleichgewicht (4)  $\rightleftharpoons$  (6) mit nachfolgender Ringöffnung zu (7) nicht außer acht zu lassen ist.

<sup>2</sup> Analog verhalten sich Inamine<sup>3</sup> beim Umsatz mit Carbonylverbindungen<sup>4</sup>, Iminen<sup>5,6</sup> und Iminiumsalzen<sup>7</sup> sowie 3-Diäthylamino-propionsäuremethylester bei der Reaktion mit Phenyl-p-toluol-sulfonyl-imin<sup>6</sup>.

<sup>3</sup> H. G. VIEHE, *Angew. Chem.* 79 (1967) 744, vgl. S. 753.

<sup>4</sup> R. FUKS, R. BUIJLE und H. G. VIEHE, *Angew. Chem.* 78 (1966) 594; M. DELAUNOIS und L. GHOSZ, *Angew. Chem.* 81 (1969) 33; R. FUKS und H. G. VIEHE, *Chem. Ber.* 103 (1970) 564.

<sup>5</sup> R. FUKS und H. G. VIEHE, *Chem. Ber.* 103 (1970) 573; L. GHOSZ und C. DE PEREZ, *Angew. Chem.* 83 (1971) 171.

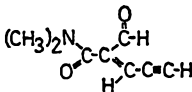
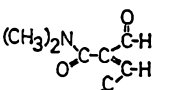
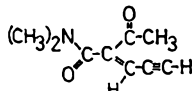
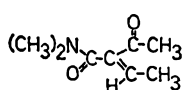
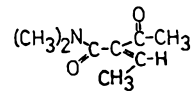
<sup>6</sup> M. E. KÜHNE und P. J. SHEERAN, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 4406.

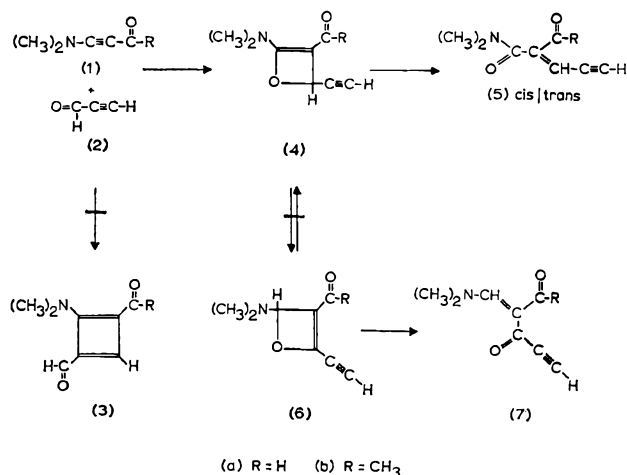
<sup>7</sup> R. FUKS, G. S. D. KING und H. G. VIEHE, *Angew. Chem.* 81 (1969) 702.

\* Eingegangen am 19. August 1971.

<sup>1</sup> R. GOMPPER und G. SEYBOLD, *Angew. Chem.* 80 (1968) 804; M. NEUENSCHWANDER und A. NIEDERHAUSER, *Chimia* 22 (1968) 491, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 549.

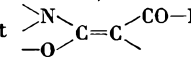
Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Addukte (5) von Propionaldehyd und Acetaldehyd an die Acetylene (1)

| Verbindung                                                                                       | UV (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )<br>λ <sub>max</sub> (nm); ε | IR (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )<br>ν <sub>C-H</sub> ν <sub>C≡C</sub><br>Carbonylbereich (cm <sup>-1</sup> ) | NMR (CDCl <sub>3</sub> )<br>δ (ppm)                                                                     | MS<br>M <sup>+</sup> , Hauptfragmente                                                     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| <br>(5a)-cis    | 259; ~ 9300<br>270 (Sch); ~ 8600                                  | 3298 (m)<br>2100 (w)<br>1689 (s)<br>1640 (s)                                                                      | 10,16/S/1H <sup>10</sup><br>6,8 /D (J = 2,8)/1H<br>4,1 /D (J = 2,8)/1H<br>3,00/S } total 6H<br>2,88/S } | 151 (M <sup>+</sup> ),<br>123, 122, 108,<br>107, 95, 94,<br>80, 79, 72,<br>51, 50, 44, 42 |
| <br>(5a)-trans  | 253; ~ 11900                                                      | 3300 (m)<br>2106 (w)<br>1692 (s)<br>1642 (s)                                                                      | 9,55/S/1H <sup>10</sup><br>6,6 /D (J = 2,5)/1H<br>4,0 /D (J = 2,5)/1H<br>3,05/S } total 6H<br>2,94/S }  |                                                                                           |
| <br>(5b)-cis    | 253; 9350<br>265 (Sch); 7900                                      | 3298 (m)<br>2103 (w)<br>1670 (s)<br>1638 (vs)                                                                     | 6,20/D (J = 2,8)/1H<br>3,75/D (J = 2,8)/1H<br>2,96/bS/6H<br>2,55/S/3H                                   | 165 (M <sup>+</sup> ),<br>150, 137, 122, 121,<br>94, 79, 72, 51,<br>50, 44, 43, 42        |
| <br>(5c)-cis    | Oberhalb von<br>235 nm nur<br>Restabsorption                      | 1693 (m-s)<br>1671 (m-s)<br>1632 (vs)                                                                             | 6,21/Q (J = 7,3)/1H<br>3,00/S/6H<br>2,25/S/3H<br>2,04/D (J = 7,3)/3H                                    |                                                                                           |
| <br>(5c)-trans | Oberhalb von<br>235 nm nur<br>Restabsorption                      | 1670 (s)<br>1638 (vs)                                                                                             | 6,89/Q (J = 7,1)/1H<br>3,05/S } total 6H<br>2,88/S }<br>2,30/S/3H<br>1,88/D (J = 7,1)/3H                | 155 (M <sup>+</sup> ),<br>140, 112, 111,<br>98, 84, 72, 69,<br>44, 43, 39                 |



Dimethylamino-propinal (1a) und 4-Dimethylamino-but-3-en-2-on (1b) setzen sich mit Propionaldehyd unter schonenden Bedingungen zu den ungesättigten Säureamiden (5) um, deren Ausbeute bei Katalyse mit ZnCl<sub>2</sub><sup>8</sup> rund 55% beträgt. Dabei ist auffallend, daß zunächst mit einer Stereoselektivität von über 90%<sup>9</sup> ein Isomeres

entsteht, während sich bei längerem Behandeln mit Lewis-Säure ein *cis/trans*-Gleichgewicht einstellt, das im Falle von R=H auf der Seite des zweiten Isomeren liegt.

Die spektroskopischen Daten beweisen die Struktur der gewonnenen Verbindungen (5): So enthält das NMR-Spektrum des zunächst anfallenden Isomeren (5a) das Singulett eines Aldehyd-Protons bei 10,16 ppm, zwei je einem Proton entsprechende Dublette (*J* = 2,8 cps) bei 6,8 und 4,1 ppm sowie zwei Singulette der Dimethylaminogruppe bei 3,00 und 2,88 ppm. Im IR-Spektrum fallen die Banden der C≡C-H- und C≡C-Streckschwingungen bei 3298 und 2100 cm<sup>-1</sup> sowie zwei sehr intensive Absorptionen im Carbonylbereich bei 1689 und 1640 cm<sup>-1</sup> auf. Die Kombination von IR und NMR stützt zunächst die Strukturelemente -CH-C≡C-H und C=C-CO-H und schließt die Vorschläge (3), (6) und (7) aus. Die infolge der tiefen Lage des NMR-Signals bei 6,8 ppm ohnehin wenig wahrscheinliche Formel (4) kann auf Grund des relativ kurzwelligen UV-Spektrums (λ<sub>max</sub> = 259, Schulter bei 270 nm) eliminiert werden, da für das Strukturelement  erfahrungsgemäß eine intensive Bande oberhalb 280 nm zu erwarten wäre. Schließlich stehen die Fragmentierungen des Massenspektrums mit der verbleibenden Möglichkeit (5a) in Übereinstimmung.

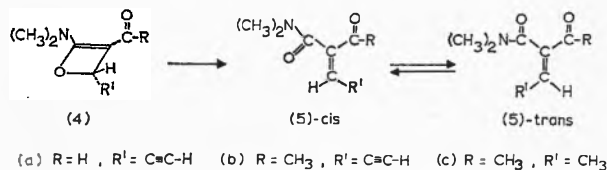
Die Reaktion dürfte eine beträchtliche Anwendungsbreite besitzen. Beispielsweise erhält man beim Umsatz

<sup>8</sup> Ohne Katalysator werden die Ausbeuten an (5) bei längeren Reaktionszeiten durch Polymerisationen erheblich herabgesetzt.

<sup>9</sup> Eine exakte Festlegung der Stereoselektivität der Ringöffnung ist nicht möglich, da während der Reaktion bereits eine allmähliche *cis-trans*-Isomerisierung eintritt. Bei (5b), das relativ langsam isomerisiert, beträgt das Verhältnis (5b)-*cis*/(5b)-*trans* etwa 97/3%.



von äquimolaren Mengen 4-Dimethylaminobut-3-in-2-on (**1b**) mit Acetaldehyd in Gegenwart von  $\text{ZnCl}_2$  mit 60% Ausbeute 3-N,N-Dimethylamido-pent-3-en-2-on (**5c**), wobei wiederum das thermodynamisch ungünstige Isomere mit einer Stereoselektivität von etwa 90% anfällt<sup>9</sup>.



Schließlich geben Kern-Overhauser-Experimente Auskunft über den stereochemischen Verlauf der Ringöffnung (4)  $\rightarrow$  (5): Legt man bei dem primär anfallenden Isomeren (**5c**) eine zusätzliche Radiofrequenz auf das Signal des Substituenten R der Carbonylgruppe, so erhält man keinen merklichen Anstieg der Signalintensität des Vinylprotons. Dagegen ergibt dasselbe Experiment bei dem thermodynamisch bevorzugten Isomeren einen NOE-Wert von 10%<sup>11</sup>. Dieser Effekt lehrt, daß der größere Substituent R' nach der Öffnung des Oxeten-Rings in cis-Stellung zur CO-CH<sub>3</sub>-Gruppe steht. Somit verläuft die Reaktion von Acetylenen mit Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen mit Carbonylverbindungen analog zu den Inaminen<sup>4</sup>.

<sup>10</sup> Die Lage der Olefin- und Acetylen-Protonensignale variiert im NMR-Spektrum von (**5a**) je nach Konzentration um etwa  $\pm 0,1$  ppm.

<sup>11</sup> Analoge Experimente wurden mit (**5a**) und (**5b**) durchgeführt.

<sup>12</sup> Die Reaktion mit Dimethylamino-propinal (**1a**) wird bei  $0 \pm 5^\circ$ , die Umsetzung mit Acetaldehyd bei  $20 \pm 5^\circ$  durchgeführt.

**Arbeitsvorschrift:** 3-N,N-Dimethylamido-hex-3-en-5-in-2-on (**1b**)-cis aus 4-Dimethylaminobut-3-in-2-on (**5b**) und Propionaldehyd

In einem kleinen Zweihals-Spitzkolben mit Tropftrichter und Thermometer werden 1,2 g (0,022 Mol) Propionaldehyd in 5 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vorgelegt und mit einer Spatelspitze  $\text{ZnCl}_2$  sicc. versetzt. Man gibt bei  $0 \pm 5^\circ$ <sup>12</sup> unter Stickstoff und Rühren (Magnetrührer) tropfenweise 2,2 g (0,02 Mol) 4-Dimethylaminobut-3-in-2-on (**1b**) in 5 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu, läßt zwei Stunden bei  $0^\circ$  ausreagieren und erhält nach dem Einengen ein rotbraunes Öl, das an Silicagel Merck Nr. 7734 bei  $20^\circ$ <sup>13</sup> mit Tetrahydrofuran/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:3 chromatographiert wird. Die gelb wandernde Fraktion wird eingengt, dann bei  $0^\circ/10^{-4}$  Torr von Lösungsmittelresten befreit: 1,77 g (54%) hellgelbes Öl. Man versetzt mit 2 ml Essigester, kühlt zur Kristallisation allmählich auf  $-20^\circ$  ab und erhält nach zweimaliger Umkristallisation und Trocknen bei  $0^\circ/10^{-4}$  Torr blaßgelbe Kristalle mit Smp.  $55-57^\circ$ .

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  ber. C 65,43 H 6,71 N 8,48%

gef. C 65,23 H 6,72 N 8,42%

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2 333 70) für die Unterstützung der Arbeit.

M. NEUENSCHWANDER<sup>14</sup>, E. WIEDMER und  
A. NIEDERHAUSER

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

<sup>13</sup> Während (**5b**) bei Raumtemperatur chromatographiert werden kann, muß die Chromatographie von (**5a**)-cis zur Vermeidung einer Isomerisierung bei  $-10^\circ$  durchgeführt werden.

<sup>14</sup> Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität, Erlachstraße 9a, Postfach 89, 3000 Bern 9.



5. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik,  
Meßtechnik und Automatik in der Chemie  
13. bis 18. September 1971

## Rückblick auf die ILMAC 71

Die nach sechstägiger Dauer am 18. September abgeschlossene ILMAC 71, 5. Internationale Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie war eine sehr erfolgreiche Veranstaltung. Die aus 17 Ländern stammenden Angebote wurden von 389 Ausstellern vorgelegt, die insgesamt 634 Lieferwerke vertraten. Die in vier Messehallen der Schweizer Mustermesse in Basel belegte Standfläche betrug netto 11 591, brutto 25 000 m<sup>2</sup>; die Zahl der Besucher belief sich auf 24 500.

Das Marktgeschehen war überaus lebhaft; es war namentlich auch ein großes Interesse der jungen Chemikergeneration festzustellen, und die Aussteller erklärten sich in ihrer überwiegenden Mehrheit als befriedigt über den Verlauf und das Ergebnis der Fachmesse. In die Augen fallend war vor allem der

zunehmende Grad des Einsatzes der Elektronik in der Labor- und in der Meßtechnik.

An dem vom Schweizerischen Chemiker-Verband in Zusammenarbeit mit sieben weiteren Fachvereinigungen parallel zur Fachmesse organisierten 3. Schweizerischen Treffen für Chemie nahmen über 700 Wissenschaftler aus 21 Ländern teil. Auch hier zeigte sich eindeutig der Trend zur Teilnahme jüngerer Tagungsteilnehmer: die Fachdiskussionen wurden mitunter außerordentlich lebhaft geführt.

Die Aktualität des Messeangebots und die vorurteilslose Aufgeschlossenheit der Fachtagungen verliehen der ILMAC 71 und dem 3. Schweizerischen Treffen für Chemie ein ausgesprochen dynamisches Gepräge.

Die nächste ILMAC wird im Jahre 1974 wiederum in Basel stattfinden.

### Die Eröffnung

Anläßlich der Eröffnung der diesjährigen ILMAC-Veranstaltung, an welcher der zurücktretende Messedirektor, Dr. H. HAUSWIRTH, und sein Nachfolger im Amte, Dr. FRÉDÉRIC P. WALTHARD, das Wort ergriffen, fielen neben den Ausführungen über die Zielsetzung der ILMAC und des Treffens auch viele Worte des Dankes und der Anerkennung.

Dr. H. Hauswirth  
sagte u. a.:

«Der Schweizerische Chemiker-Verband und die Mustermesse durften hier in der Stadt der Chemie eine Veranstaltung groß werden lassen, die internationales Ansehen genießt und ein gewichtiges Element im Kreis der Messen dieser Fachrichtung bildet.

Die Substanz, die damit der ILMAC innewohnt, ist Garant für deren gedeihliche Weiterentwicklung. Daß es so weit gekommen ist und daß es in diesem Sinne vorangehen wird, ist nicht zuletzt auch den Ausstellerfirmen und dem Wohlwollen und der aktiven Mitarbeit vieler Gremien und Männer zu verdanken. Ich denke dabei an die Regierung von Basel-Stadt, die heute durch unseren Mustermessepräsidenten, Regierungsrat Dr. EDMUND WYSS, vertreten ist; ich denke aber auch an die Mitarbeiter und Mitarbeiterinnen in der Mustermesse, und ich denke an die Aussteller und Besucher, die der Messe Profil und Anziehungskraft und Resonanz verliehen haben und dies erneut wieder tun. Und ich danke nochmals Dr. MAX LÜTHI und dem Schweizerischen Chemiker-Verband für die gewaltige Arbeit bei der Gründung und dem Aufbau der aus unserem Programm nicht mehr wegzudenkenden ILMAC.

Daß diese erfolgreiche Zusammenarbeit mit dem Schweizerischen Chemiker-Verband, mit den Ausstellern, mit der Presse und mit allen, die am Zustandekommen der ILMAC beteiligt sind, weitergehe, ist der Wunsch, den ich an Sie auch für den neuen Direktor der Schweizer Mustermesse, Dr. FRÉDÉRIC P. WALTHARD, richte. Er ist mein Nachfolger, und ich bitte Sie, ihm das gleiche Wohlwollen entgegenzubringen, das ich von Ihnen immer empfangen durfte.»

Dr. F. P. Walthard

bekannte sich entschieden zum Wert der Fachmessen:

«Ich habe das Bedürfnis, Sie zu versichern, daß ich mir der großen Bedeutung der *internationalen Fachmessen* durchaus bewußt bin und daß ich mich, gleich wie mein Vorgänger, Herr Dr. HAUSWIRTH, bemühen werde, dieser den modernen Wirtschaftsverhältnissen angepaßten Form der Orientierung über das immer vielfältigere und spezialisierte Marktangebot die ihr gebührende Sorgfalt und Pflege angedeihen zu lassen. Der sich immer schneller vollziehende wissenschaftliche und technologische Fortschritt einerseits sowie die zunehmende wirtschaftliche Verflechtung und Heranbildung von großen Wirtschaftsräumen andererseits stellen uns mehr denn je vor die schwierige Aufgabe, neue, dieser Entwicklung angepaßte Formen der Orientierung und des In-Kontakt-Bringens von Produzent und Verbraucher zu finden.

Wie die bisherigen Erfahrungen zeigen, scheint die internationale Fachmesse dafür eine durchaus brauchbare Lösung zu bieten. Dies vor allem dann, wenn sie gleichzeitig – wie dies auch bei der diesjährigen ILMAC der Fall ist – mit so hochstehenden Fachtagungen wie dem 3. Schweizerischen Treffen für Chemie und einer Reihe von Ausstellervorträgen verbunden wird. Natürlich darf darob die zunehmende Bedeutung der Orientierung der breiten Öffentlichkeit und des Konsumenten nicht vergessen werden. Der Gesamtschau, wie sie von der Frühjahrsmesse geboten wird, kommt nach wie vor, wenn nicht sogar mehr als bisher, eine sehr wichtige Rolle zu. In Zukunft wird es also vor allem darum gehen, Lösungen zu finden, mit denen sich die Gesamtschau der Frühjahrsmesse und die immer

zahlreicher in Basel durchgeführten Fachmessen harmonisch zu einem sowohl horizontal als auch vertikal erschöpfenden Gesamtüberblick über die Leistungen der verschiedenen Industriezweige oder Wirtschaftssektoren zusammenfügen.

Die Durchführung der ILMAC und anderer Fachmessen auf dem Gebiet der Chemie und Pharmazeutik ergänzen sich somit nicht nur gegenseitig, sondern bereiten auch die Frühjahrsmessen mit ihren mehr allgemeinen und thematischen Darstellungen dieses für unser Land so wichtigen und weltweit bekannten Exportzweiges in nützlicher Weise vor. Dazu kommt noch, daß natürlich Basel als Sitz unserer chemischen Industrie mit ihren bekannten internationalen Beziehungen und als ein wichtiges europäisches Handelszentrum geradezu prädestiniert ist als Ort der Durchführung einer Fachmesse vom Zuschnitt einer ILMAC.

Dies erkannt und auch verwirklicht zu haben, dafür möchte ich dem initiativen Präsidenten der ILMAC und meinem langjährigen Freund, Dr. MAX LÜTHI, und dem ebenso verdienten Vizepräsidenten dieser Fachmesse und meinem verehrten Vorgänger, Dr. HERMANN HAUSWIRTH, nicht nur im Namen der Mustermesse-Direktion, sondern ganz allgemein im Namen all derjenigen danken, denen die Förderung unserer Wirtschaft sowie die Ermöglichung immer engerer internationaler Wirtschafts- und Handelsbeziehungen ein ganz besonderes Anliegen ist.»

Schließlich sei hier aus der Eröffnungsansprache des Präsidenten des SchV und der ILMAC,

Dr. Max Lüthi,  
wiedergegeben:

«1957 machte der Schweizerische Chemiker-Verband bei den in Betracht kommenden Firmen eine Umfrage, um die Bedürfnisfrage für eine Fachmesse auf dem Gebiet der Laboratoriumstechnik abzuklären. Das Resultat war ermutigend, und nachdem wir bei der Direktion der Schweizer Mustermesse Verständnis und Unterstützung gefunden hatten, konnte zur Tat geschritten werden. Ich kann heute die 5. ILMAC, die den Vorgängerinnen von 1959, 1962, 1966 und 1968 folgt, eröffnen. Der ersten ILMAC waren in den Hallen der Schweizer Mustermesse erst zwei Fachmessen vorangegangen, die HOLZ und die PRO AQUA. Es war für die Messeleitung, die in großzügiger Weise die Risiken übernahm, ein gewisses Wagnis, eine neue Veranstaltung anzufügen. Das Wagnis hat sich gelohnt. Es stimulierte mit seinem Erfolg ohne Zweifel die Durchführung einer bedeutenden Zahl von Fachmessen, die, verschiedenen Zielen dienend, in der Folge stattgefunden haben.

Es ist eines der eminenten Verdienste Dr. HAUSWIRTHS, den Anliegen der doch recht verschieden gearteten Fachmesseveranstalter immer in bester Form entgegengekommen zu sein. Ohne seinen ausgleichenden Einfluß, aber auch seine zielbewußte Initiative hätte es nie zu diesem Aufschwung kommen können. Wir danken ihm ganz herzlich dafür. Ein Abschied ist mit Wehmut verbunden. Das trifft auch uns, im Bewußtsein, daß Dr. HAUSWIRTH – Ehrenmitglied des Schweizerischen Chemiker-Verbandes – das letzte Mal in aktivster Form der ILMAC und dem Schweizerischen Treffen für Chemie seine Unterstützung leiht. Es braucht nicht verhehlt zu werden, daß wohl auch ihn eine gewisse Wehmut befällt, von einem Amte zurückzutreten, das er während fast 20 Jahren mit größter Auszeichnung versehen hat. Er muß auf seine Leistung stolz sein, und er soll aus der aktiven Form der Betätigung im Messewesen ausscheiden im Bewußtsein, daß ihm von allen Seiten höchste Anerkennung zukommt. Ich danke Herrn HAUSWIRTH im Namen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes und des Patronatskomitees der ILMAC, aber auch persönlich als einem geachteten und lieben Freund herzlich. Wir kennen die gediegene Art, in der sich HERMANN HAUSWIRTH mit literarischen und künstlerischen Belangen unseres Daseins

beschäftigt. Die Muße, die ihm jetzt dafür bleiben soll, wird er in schönster Weise ausnützen; wir wünschen ihm das Beste.

Ich freue mich, in Dr. WALTHARD, dem neuen Mustermesse-Direktor, einen Mann begrüßen zu dürfen, mit dem mich persönlich freundschaftliche Beziehungen ebenfalls seit Jahren verbinden, und ich freue mich insbesondere, daß eine seiner ersten Amtshandlungen an der Messe darin bestand, an der Eröffnung der 5. ILMAC zu sprechen. Ein kurzes Gespräch mit ihm zeigte mir, daß er die Fachmessen als Glied der Gesamtaufgabe der Schweizer Mustermesse sieht und unterstützt. Er betrachtet auch die wissenschaftlichen Tagungen gleichlaufend mit einer Fachmesse als bedeutenden Beitrag. Seine Mitarbeiter, die sich mit Fachmessen beschäftigen, betreiben diese Tätigkeit natürlich mit großer Routine, aber hauptsächlich auch mit großem Verständnis, mit Zuverlässigkeit und Präzision. Ihnen sei hier ein Kränzchen gewunden und gedankt. Auf sie wird sich Herr WALTHARD für diese Sparte in jeder Hinsicht stützen können. Wir freuen uns auf eine gute Zusammenarbeit mit Herrn Dr. WALTHARD.

Ein Blick auf die Programme der Vortragsreihen beweist uns, daß mit äußerster Sorgfalt in der Auswahl der Themen und Referenten vorgegangen worden ist. Die wissenschaftlichen Erörterungen sollen – neben den mehr praktischen Diskussionen am Ausstellungsstand – Kernpunkte unserer Veranstaltung bilden. Ich danke unseren Partnern, den Gesellschaften des Patronatskomitees und den Referenten aus dem In- und Auslande und nicht zuletzt denjenigen aus Übersee für ihre Bereitschaft.»

Den Kernpunkt der Eröffnungssitzung bildete der Vortrag von Dr. W. G. STOLL, Leiter der Zentralen Funktion Forschung und Mitglied des Leitenden Ausschusses der CIBA-GEIGY AG, Basel, über

*Instrumentierung in der Erfassung von Umweltproblemen.*

Wir werden den Vortrag in der Dezemberrummer der *Chimia* veröffentlichen können.

## Versamlungsberichte

### Schweizerische Gesellschaft für chemische Industrie

91. Generalversammlung in Basel, 17. Juni 1971

Präsidialansprache von Y. DUNANT

Ist Chemie ein Abenteuer? Wenn ja, in welchem Sinne des Wortes? Was bedeutet überhaupt Chemie heute für den Menschen, der die Produkte der Chemie gebraucht, oder für den, der in der chemischen Industrie arbeitet, oder für den, der sich fragt, ob er einen chemischen Beruf ergreifen soll.

Diese Fragen hätten noch vor wenigen Jahren seltsam geklungen oder wären kaum gestellt worden; heute, wo die Tätigkeit der chemischen Industrie – und der Exportindustrie allgemein – da und dort kritisch betrachtet wird, scheint mir der Versuch einer Antwort auf diese Frage unternehmenswert zu sein.

In Anlehnung an den oft für eine Firma gebrauchten Ausdruck der «Corporate Identity» (wer oder was sind wir?) müssen wir vielleicht zuerst einmal eine «Association Identity» der SCCI festlegen. Es ist für unseren Verband charakteristisch, daß neben den reinen Chemiefirmen einige Unternehmen auch auf verwandten Gebieten arbeiten, andere ihre Tätigkeit vor Jahren oder erst kürzlich über die Chemie hinaus erweitert haben; in dieser und jener Firma stellt die Chemie nur einen kleinen Teil ihrer Produktion dar, und eines unserer Mitglieder, das umsatzmäßig stärkste, arbeitet, zumindest von außen gesehen, überhaupt nicht auf dem chemischen Sektor.

Unser Verband deckt also eine weite Spanne von Gebieten ab: Metalle mit Aluminium, Hygiene mit Seifen und Waschmitteln, erhöhter Komfort mit Plastik; Mode und Schmuck im weitesten Sinn mit Textilfasern, Farben, Lacken und aromatischen Stoffen, Nahrung durch Diätetika und spezialisierte Nährmittel sowie indirekt durch Agrochemikalien und Düngemittel, Gesundheit durch Arzneimittel und medizinische Apparaturen, um nur einige Gebiete zu erwähnen.

Angesichts einer solchen Vielfalt ist eine Identitätsbestimmung schwierig; es kann aber doch gesagt werden, daß für fast alle unserer Verbandsfirmen die Chemie die hauptsächlichste Domäne darstellt, die es erlaubt, unsere Firmenziele zu erreichen. Es haben sich uns aber auch Firmen angeschlossen, die auf den Grenzgebieten der Chemie arbeiten, in der Meinung, daß sich unser Verband auch ihrer Belange am besten anzunehmen imstande ist.

In letzter Zeit diversifizierten sich einige chemische Industrien, wie bereits erwähnt, in andere Gebiete, und zwar nicht,

weil die Chemie ihnen nicht genügend Opportunitäten offeriert, sondern weil es sich in den meisten Fällen bei der Bestimmung ihrer Politik auf weite Zukunft zeigte, daß die Probleme auf ihrem ursprünglichen Gebiet, z. B. dem der Gesundheit, mit der Chemie allein nicht gelöst werden können und daß andere Technologien beigezogen werden müssen, beispielsweise die Elektronik, welche in der Medizin eine täglich größere Rolle spielt. Umgekehrt haben Nichtchemiefirmen, die ihr angestammtes Gebiet sinnvoll erweitern wollten, die Chemie gewählt, wie wir das von unserem heutigen Referenten hören werden.

Im Unternehmen der Zukunft werden wahrscheinlich immer mehr Technologien beigezogen werden müssen, um ein Tätigkeitsgebiet ganz ausfüllen zu können, wobei aber Konglomerate, bei denen die verschiedenen Gebiete nichts mehr miteinander gemeinsam haben und wo eine Direktion sie praktisch nur noch von einem finanziellen Gesichtspunkt betrachtet, mindestens für unsere Verhältnisse, kaum die optimale Lösung darstellen werden.

Einige unserer Verbandsfirmen haben das Problem einer in sich logischen Diversifizierung innerhalb oder außerhalb einer chemischen Technologie bereits gelöst, andere stellen sich die Frage ihrer «Corporate Identity» immer wieder, oder stehen erst am Anfang entsprechender Überlegungen.

Es ist Sache einer gesunden und auf die Zukunft gerichteten Unternehmensführung, auf alle diese Fragen zu antworten. Das Heranziehen und die Ausbildung von Führungskräften mit modernem Management-Denken ist deshalb von größter Wichtigkeit. Ein weiteres Erfordernis sind ferner ausgeprägte Persönlichkeiten an der Spitze unserer Unternehmen, wobei die partizipative Direktion deren Heranbildung und Ausbildung erleichtert, weil diese Kräfte schon frühzeitig auf jeder Stufe daran gewöhnt werden, an den Problemen der nächsthöheren Stufe mitzuarbeiten. Auf diese Weise wird auch das Nachfolgeproblem leichter gelöst, weil man den oder die Kandidaten bei der Erfüllung dieser höheren Aufgaben beobachten kann. Schließlich muß der zukünftige Leiter eines Unternehmens Gewähr dafür bieten, daß er nicht davor zurückschreckt, sich mit wirklichen Persönlichkeiten zu umgeben, weil sonst dem Unternehmen im Hinblick auf die Fülle und Vielfalt der

zu lösenden Aufgaben kaum eine rosige Zukunft vorausgesagt werden kann.

Auf die Frage, *was* die Chemie verkauft, haben wir schon hingewiesen. Es sei lediglich noch betont, daß eine Vielzahl von Produkten der Chemie ihren Ursprung verdankt, ohne die die heutige Lebensweise kaum denkbar wäre. Es braucht in diesem Kreis kaum in Erinnerung gerufen zu werden, daß seit Beginn des Jahrhunderts und besonders seit Ende des Zweiten Weltkriegs die Chemie eines der Gebiete ist, das die stärkste Entwicklung erlebt hat; nicht zu vergessen die Biochemie, wo grundlegende Erkenntnisse gewonnen und für die Biologie und Medizin richtungsweisende Entdeckungen gemacht worden sind.

Ein Teil dieser neuen Erkenntnisse konnte von der Industrie durch applizierte Forschung zu Produkten entwickelt werden, was uns schon die Antwort auf die nächste Frage gibt, *woher* diese Produkte stammen. Es spielt nämlich die Forschung in unserer Industrie eine Rolle, wie sie auf anderen Gebieten nur selten anzutreffen ist. Forschungskosten zwischen 8 bis 12%, bezogen auf den Umsatz, sind je nach Gebiet, insbesondere für Pharma, immer häufiger zu verzeichnen. Wie weit dieser Aufwand auch entsprechende Resultate aufweist, ist eine Frage, die ein Unternehmer sich stellen muß. Dazu ist einmal zu sagen, daß – wiederum im Pharma-Sektor – seit einiger Zeit oft die Hälfte der Forschungskosten für Produkte, die schon auf dem Markt sind, aufgewendet wird, weil die entsprechenden Behörden – ich denke da vor allem an die USA – eine Ergänzung der bestehenden Dokumentation verlangen, die meist weit über das hinausgeht, was bei der Registrierung des Produktes gefordert wurde. In dieser Beziehung verdient eine kürzliche Äußerung von Sir DERRICK DUNLOP, Präsident der englischen «Medicines Commission», erwähnt zu werden: Im Hinblick auf die Tatsache, daß eine zu weit gehende Gesetzgebung für den Konsumenten ebenso schlecht sein kann wie eine ungenügende, erklärte er, daß es bedauerlich wäre, «wenn wir, im Bestreben, Gutes zu tun, die Medikamente und ihre Wirkung auf die körperliche Gesundheit des Menschen unter Kontrolle zu bringen versuchen und dabei in Irrtümer verfallen, vergleichbar denen der Inquisition, als sie seinerzeit versuchte, die geistige Gesundheit des Menschen unter ihre Kontrolle zu bringen.» Behördlich verfügte Revisionen, die bei gefährlichen oder gänzlich überholten pharmazeutischen Spezialitäten ihre Berechtigung haben, laufen in anderen Fällen auf einen Aufwand hinaus, der kaum mehr zu bewältigen ist, nicht etwa nur von den Kosten her, sondern weil man die entsprechenden Ärzte überhaupt nicht findet, die bereit wären, eine klinische Prüfung eines längst eingeführten Präparates durchzuführen.

Die so auf diese Präparate aufgewendeten Mittel – Zeit und Geld – gehen der eigentlichen Forschung verloren. Dies aber als die einzige Ursache anzugeben für eine nicht immer befriedigende Rentabilität der Forschung, hieße der Sache kaum auf den Grund zu gehen. Das Forschungsmanagement, ja ganz allgemein die Art und Weise, pharmazeutische Forschung zu treiben, ist heute ein Problem, das sich der forschenden Pharma-Industrie weltweit stellt. Es würde den Rahmen dieser kurzen Standortbestimmung der chemischen Industrie sprengen, wollten wir diese komplexe Frage im einzelnen untersuchen. Es genügt hier festzuhalten, daß ein Problem besteht, mit dem sich unsere Firmen auseinanderzusetzen haben.

Die Antwort auf die Frage, *wo* unsere chemische Industrie ihre Produkte absetzt, lautet dahingehend, daß, nimmt man alles zusammen, 75 bis 80% ins Ausland verkauft werden, wobei dieser Prozentsatz bei den drei Basler Unternehmen und bei den Genfer Herstellern von synthetischen Riech- und Aromastoffen auf über 90% steigt. Es ist klar, daß die Aufwertung des Schweizer Frankens unsere Kreise ganz besonders getroffen hat. Preiserhöhungen können wahrscheinlich in nur wenigen Ländern und in wenigen Branchen vorgenommen werden, sei es aus Konkurrenzgründen, sei es, weil die Preise, wie auf dem Pharma-Sektor, oft blockiert sind.

War es unumgänglich, am 9. Mai einen sofortigen irreversiblen Beschluß über unsere Währung zu fällen? Hätten einige zusätzliche Tage, während denen die vorübergehenden Devisenmaßnahmen aufrechterhalten worden wären, nicht gezeigt, wie sich die fluktuierenden Kurse Deutschlands und Hollands eingependelt hätten? Hätten nicht andere Maßnahmen die Dollarflut abhalten können, ohne daß zu einem so drastischen Mittel wie der Aufwertung gegriffen worden wäre? Ob damit das zweite Ziel, nämlich die Teuerungskämpfung, erreicht wird, scheint zum mindesten fraglich. Die Folgen der Aufwertung von 1969 bei unserem nördlichen Nachbarn sind in dieser Hinsicht kaum ermutigend.

Die Beschränkung der Zahl der Fremdarbeiter und jetzt die Aufwertung sind Maßnahmen, welche die Exportindustrie empfindlich treffen. Der Industrie wird nahegelegt, Teile ihrer Tätigkeit mehr und mehr ins Ausland zu verlegen, was sie auch tun kann. Aber welche Möglichkeiten haben in dieser Beziehung mittlere und kleine Firmen, die oft mit großer Energie und Intelligenz sich einen Exportmarkt geschaffen haben? Will man die großen Firmen auf dem Schweizer Markt in eine Monopolstellung drängen, indem man die kleineren zum Verschwinden bringt? – eine Monopolstellung, die übrigens die großen Chemiefirmen gar nicht anstreben. Es sei hier nur am Rande vermerkt, daß z. B. im Pharma-Sektor die drei Basler Firmen zusammen auf dem schweizerischen Markt einen Anteil von kaum einem Drittel innehaben. Bei Verlagerungen ins Ausland muß man sich wohl bewußt sein, daß diese Investitionen nicht mehr in die Schweiz zurückgeführt werden können. Wird die Schweiz, ein Land ohne Rohmaterialien, mit einem kleinen Binnenmarkt, das seinen Wohlstand zum größten Teil aus dem Export, zu dem man auch den Tourismus zählen muß, erarbeitet hat, sich solche Substanzverluste leisten können? Die Großindustrie wird immer Lösungen finden, z. B. in einer weiteren Dezentralisierung der Forschung und der Produktion, und, wenn dazu gedrängt, in einer Ausnützung des multinationalen Charakters auch auf dem Gebiete des Kapitals. Es wird in Zukunft nicht nur Sache der Industrie, sondern jedes einzelnen Bürgers sein, zu bestimmen, was er will: Beibehaltung des schweizerischen Charakters unserer Industrie oder mehr oder weniger weitgehende Internationalisierung der Firmen mit entsprechender Schmälerung des Ertrages in der Schweiz.

Um weiter auf die Frage, *wo* die schweizerische chemische Industrie ihre Produktion absetzt, zu antworten, kann man sagen, daß sie es weltweit tut in Industrie- und Entwicklungsländern. In allen größeren und in den meisten mittleren Ländern finden wir Tochtergesellschaften und Produktionsstätten unserer Industrie. Die unserem Verband angeschlossenen Firmen allein beschäftigen weit über 200 000 Personen in über 100 Ländern, was für die Vitalität und weltweite Präsenz dieser Unternehmen ein beredtes Zeugnis ablegt. Daß viele der in diesen Tochtergesellschaften Beschäftigten sich mit unserem Land verbunden fühlen oder zum mindesten – in überseeischen Gebieten – eine etwas konkretere Vorstellung der Schweiz haben, gehört ohne Zweifel zu den Möglichkeiten, die eine Nation hat, eine zusätzliche Ausstrahlung auszuüben. Ich glaube, daß dieser Aspekt nicht unterschätzt werden darf.

Die Eröffnung von Produktionsstätten in Entwicklungsländern ist in letzter Zeit in der Öffentlichkeit erörtert worden. Inwieweit gehören solche Investitionen zur Entwicklungshilfe, investiert man hier zuviel oder zuwenig? Im sehr komplexen Gebiet der Entwicklungshilfe wurden bereits mehrere Systeme versucht, mit unterschiedlichem Erfolg. Private Investitionen haben sich dort bewährt, wo sie einem wahren Bedürfnis entsprechen und wo ein dauernder Gewinn für das betreffende Land zu erzielen ist, sei es im Erlernen neuer Techniken, sei es durch Einsparung von Devisen oder in der Erhöhung des Beschäftigungsgrades.

In Zusammenhang mit diesem letzteren Punkt betont ein kürzlich erschienener Bericht des Internationalen Arbeits-

amtes (BIT) das besondere Maß an Verantwortung, das die Industriestaaten als Partner in Handel und Technik für die Arbeitsbeschaffung in Entwicklungsländern haben.

Ein Teil der Diskussionen in der Öffentlichkeit gilt auch dem Ertrag, welcher der Industrie aus diesen Ländern zufließt. Da das Risiko in den Entwicklungsländern größer ist als in Industrieländern, sollte nach gesunden unternehmerischen Prinzipien auch der Ertrag größer sein. In Wirklichkeit ist aber meist genau das Gegenteil der Fall, d.h. die Erträge aus den Entwicklungsländern sind weit geringer. Dies wirft die Frage auf, warum überhaupt in diesen Ländern investiert wird, in denen die Umtriebe zur Erreichung einer Implantation oft sehr viel größer und zeitraubender sind als in den Industrieländern. Dazu kann gesagt werden, daß unsere Industrie hofft, daß in weiterer Zukunft die Erträge aus diesen Ländern sich dem Durchschnitt aus anderen Gebieten nähern werden. Darüber hinaus aber stellt diese geringere Ertragslage den Tribut an eine sinnvolle Entwicklungshilfe dar, wo beide Partner, das Entwicklungsland und das Unternehmen, ihren Vorteil sehen und keiner dem anderen Danke sagen muß.

In diesem Zusammenhang sei noch ein weiteres Problem erörtert, das hin und wieder in der Öffentlichkeit aufgebracht wird, nämlich die angebliche Unterstützung nicht demokratischer Regime durch die Investitionen der Industrie.

Hier muß betont werden, daß Systeme und Regierungen wechseln, Investitionen aber meist einen dauernden Charakter aufweisen. Das Öffnen und Schließen einer Fabrik, je nach dem uns ein Regime sympathisch ist oder nicht, wäre gegenüber unserem Personal in diesen Ländern eine nicht zu verantwortende Politik, ganz abgesehen von allen anderen Erscheinungen, die eine solche Handlungsweise nach sich ziehen würde.

Wie vertreibt die chemische Industrie ihre Produkte? Sie tut es wie alle anderen Wirtschaftszweige u.a. durch Werbung. Auch dieses Thema bildet den Gegenstand von Diskussionen. Vorerst muß man unterscheiden zwischen Information und eigentlicher Werbung. Eine Forschung ohne entsprechende Information über ihre Resultate ist undenkbar. Forschungsergebnisse müssen all den Kreisen bekanntgegeben werden, welche sie verwenden können, da sonst jede industrielle Forschung sinnlos wäre. Die Werbung wird diese Information öfters wiederholen, da eine einmalige Information nur einen sehr kleinen Teil der möglichen Verbraucher oder Verschreiber erreichen wird. Ein beschränkter Umsatz eines neuen Produktes würde dieses aber bedeutend verteuern, da die wenigen verkauften Exemplare die gesamte Forschungs-, Entwicklungs- und Produktionskosten zu tragen hätten. Daß diese Werbung aber in einem verantwortbaren Rahmen bleibt, besonders auf gewissen Gebieten, ist Sache der Industrie. In diesem Sinne wurde auf Initiative unserer Gesellschaft auf dem Sektor der pharmazeutischen Fachinformation von allen in der Schweiz tätigen Pharma-Firmen ein Gentlemen Agreement unterzeichnet. Dieses Abkommen hat sich bis jetzt bestens bewährt und zeigt, daß durch Selbstdisziplinierung auch ohne Gesetzestexte auszukommen ist.

Nachdem wir die Fragen unserer Identität – das Warum?, das Was?, das Woher?, das Wo? und das Wie? – zu beantworten versucht haben, wäre noch eine weitere wichtige Frage zu stellen, nämlich unter welchen Risiken die chemische Industrie arbeitet.

Hier ist an erster Stelle das Risiko einer chemischen Reaktion an sich zu nennen. In der überwiegenden Anzahl der Fälle sind entweder aus der Literatur oder aus der praktischen Erfahrung die Nebenerscheinungen oder möglichen Gefahren einer chemischen Reaktion bekannt, also voraussehbar. Es kann aber in außerordentlich seltenen Fällen vorkommen, daß ein chemischer Prozeß einen unerwartet heftigen Verlauf nimmt, den keine bisherige Erfahrung hätte voraussagen können, und daß dabei Apparaturen, Gebäude zerstört und – noch

schlimmer – daß die im Werk Tätigen dabei verletzt werden. Man weiß, daß unsere Firmen alles unternehmen, um solche Ereignisse auszuschließen und in diesem Sinne alle nur möglichen Sicherheitsvorkehrungen treffen. Im übrigen sei hier festgehalten, daß die chemische Industrie in der alle fünf Jahre erscheinenden SUVA-Unfallstatistik sehr gut abschneidet, was die Seltenheit der Unfälle betrifft.

Ein weiteres Risiko besteht in den unerwünschten Wirkungen chemischer Substanzen, wie das Auftreten von Allergien bei ihrer Anwendung, Nebenerscheinungen bei Medikamenten, gesundheitliche Gefährdung des Personals nach langjährigem Arbeiten mit einer Substanz, Schädigung von Kulturen durch unvorhergesehene Einwirkungen eines agrochemischen Produktes, das Vorhandensein von Rückständen von Schädlingsbekämpfungsmitteln in der Nahrung, um nur einige zu nennen. Es würde den Rahmen dieser Ausführungen sprengen, wollten wir im Detail auf alle diese Risiken eingehen; es sollen aber hier einige dieser Nebenwirkungen etwas näher beleuchtet werden.

Bevor ein Medikament in den Handel kommt, werden selbstverständlich toxikologische Studien und solche hinsichtlich Schädigung des Embryos bei mehreren Tierspezies unternommen sowie an Tausenden von Fällen klinische Untersuchungen durchgeführt, kurz gesagt, es wird alles getan, um Wirkungen und Nebenwirkungen eines Produktes gründlich zu kennen. Trotz dieser Vorsichtsmaßnahmen und allen nach den neuesten Erkenntnissen der Wissenschaft vorgenommenen Untersuchungen können dann doch bei einzelnen Patienten gewisse Nebenerscheinungen auftreten, die während der Prüfungszeit nicht beobachtet wurden. Es wird letzten Endes der Schweregrad einer Krankheit sein, der bestimmt, inwieweit man Nebenerscheinungen eines Medikamentes in Kauf nehmen kann. Bei einem Schnupfenmittel z.B. werden schon relativ geringfügige Nebenerscheinungen das Produkt eliminieren, bei schweren Infektionskrankheiten, Krebs oder Leukämien werden Arzt und Patient gewillt sein, gewisse Risiken auf sich zu nehmen. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es bei Medikamenten eine absolute Risikofreiheit nicht gibt, daß aber die Risiken durch eine große Anzahl Versuche, basierend auf den neuesten Erkenntnissen, auf ein Minimum reduziert werden können. Daß diese Versuche sehr kostspielig sind und auf die Medikamentenpreise ihren Einfluß haben, sei nur beiläufig erwähnt.

Das vorhin erwähnte Risiko einer Gefährdung der Belegschaft kann in den meisten Fällen durch moderne Apparaturen und Verfahren ausgeschaltet werden. Es gibt aber vereinzelte Fälle, wo auch optimale Bedingungen im Betrieb ein gesundheitliches Gefahrenmoment nicht ausschalten können. Da bleibt dem verantwortungsbewußten Industriellen nichts anderes übrig, als die Fabrikation dieses Produktes einzustellen und es aus seinem Sortiment zu streichen.

Was gewisse Folgeerscheinungen bei der Anwendung von Pesticiden betrifft, sind beim Symposium «Pest Control Strategies of the Future» im April 1971 in Washington D.C. praktisch alle Sprecher eindeutig zum Schluß gekommen, daß eine Schädlingsbekämpfung auf der Basis von Chemikalien weiterhin eine absolute Notwendigkeit ist und daß auch in mittlerer Zukunft keine Alternativen zur Verfügung stehen werden.

Ein weiteres Risiko, das zum großen Teil bei der pharmazeutischen Industrie besteht, aber auch bei nichtmedikamentösen Substanzen oder Produkten auftritt, ist der Mißbrauch, in unserem Fall der Medikamentenmißbrauch. Die Pharmaindustrie hat ein ganz spezielles Interesse daran, daß mit ihren Produkten kein Abusus getrieben wird, und zwar in erster Linie aus ethischen Gründen; aber auch wenn man das Problem nur rein wirtschaftlich ansieht, so stehen die zusätzlichen Mengen, die sie mehr verkaufen würde, in keinem vernünftigen Verhältnis zum Schaden, den sie in der Öffentlichkeit mit Recht erleiden und der sich sehr ungünstig auf ihre Tätigkeit aus-

wirken würde. Sie hat deshalb die vor wenigen Jahren durchgeführte Aktion «Halte Maß mit Schmerzmitteln» nicht nur befürwortet, sondern auch zum großen Teil finanziert. Sie wird auch in Zukunft vernünftige und Erfolg versprechende Maßnahmen unterstützen, um den Medikamentenabusus möglichst einzudämmen, wobei hier betont sei, daß es mehr ein Problem der Erziehung ist als der noch so strikter Verbote.

Schließlich riskiert die chemische Industrie wie mehrere andere Sektoren eine Gefährdung der Umwelt. Dieses aktuelle Thema wurde von kompetenter Seite innerhalb und außerhalb unserer Industrie bereits ausführlich behandelt. Bezeichnenderweise haben sich in den letzten Wochen die Präsidenten mehrerer chemischer Unternehmen in ihren Ansprachen an die Generalversammlung mit diesem Problem befaßt. Es hat sich dabei gezeigt, daß in den einzelnen Firmen zwar schon einiges getan wurde, daß aber noch weitere Maßnahmen auf diesem Gebiet getroffen werden müssen.

Man weiß, daß eine Reihe von Ursachen zur Umweltschädigung beitragen. Wie Herr Dr. BERNASCONI, Mitglied des Verwaltungsrates und des leitenden Ausschusses der Ciba-Geigy, in einem ausgezeichneten Vortrag am Basler Tag des Naturschutzjahres festhielt, haben Untersuchungen in den USA gezeigt, daß am Gesamttotal der Luftverunreinigung der Verkehr mit 60% beteiligt ist, die Industrie – ohne thermische Kraftwerke – mit 17%. Kohlenmonoxyd, mit Abstand der bedeutendste aller schädlichen Fremdstoffe, macht 50% der Luftverunreinigung aus und stammt zu etwa 92% aus dem Verkehr und zu weniger als 3% aus der Industrie. Ich erwähne diese Zahlen lediglich, um dieses Problem in den richtigen Proportionen zu zeigen, und nicht etwa, um unseren Anteil am Umweltschaden auf andere abzuwälzen. Der Vorstand der Schweizerischen Gesellschaft für Chemische Industrie hat soeben die Empfehlungen seiner Arbeitsgruppe «Boden – Wasser – Luft» gutgeheißen. Das Aktionsprogramm umfaßt Gewässerschutz, insbesondere Abwasserableitung und -reinigung, Lufthygiene und Bodenhygiene, vor allem die schadlose Beseitigung schlammiger und fester Abfallstoffe. Der Vorstand hat beschlossen, eng mit den Behörden zusammenzuarbeiten bei der Erstellung einer Gesamtkonzeption für ein Gesetzgebungsprogramm und in all den vorberatenden Expertengremien mitzuwirken, die Umweltschutzvorschriften ausarbeiten. Darüber hinaus wird die Schweizerische Gesellschaft für Chemische Industrie ihre Experten auch Delegationen zur Verfügung stellen, die das Problem auf internationaler Ebene behandeln werden. Schließlich wird sie in Verbindung mit dem Vorort mit den Vertretern der Öffentlichkeit eine Zusammenarbeit und einen Gedankenaustausch anstreben. Hierbei ist klar, daß der Erfahrungsaustausch innerhalb unserer Mitgliedfirmen noch vertieft und auch auf Kollegialfirmen anderer Länder ausgedehnt werden soll. Unser Verband bekundet damit seinen festen Willen, an das so wichtige Problem des Umweltschutzes seinen Beitrag zu leisten.

Und nun zurück zu der am Anfang gestellten Frage: Ist Chemie ein Abenteuer? Die Möglichkeiten der Chemie sind vielseitig, das Auffinden neuer Moleküle ist unbeschränkt, die Erklärung und Beeinflussung von Vorgängen im menschlichen Organismus mit Hilfe der Biochemie werden dazu beitragen, das Leben des Menschen zu verlängern, und zwar unter angenehmen Bedingungen zu verlängern.

Doch die Risiken der Chemie und insbesondere der chemischen Industrie bleiben in vieler Hinsicht groß. Also ist die Chemie ein modernes Abenteuer im besten Sinne des Wortes, denn sie schließt Unvorhergesehenes, Risiken und gleichzeitig ungeahnte Möglichkeiten in sich ein. Wir haben uns im Laufe der Jahrhunderte von der Alchemie weit entfernt, und trotzdem haftet heute der Chemie noch immer etwas Magisches an. Ein magisches Abenteuer also? Kaum, eher ein kontrolliertes Abenteuer, wobei wir der Hoffnung Ausdruck geben dürfen, daß ihm eine gewisse Magie erhalten bleibe.

## Biochemische Vereinigung Bern

July 1st, 1971

PATRICIO J. GARRAHAN (Departamento de Química Biológica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Junín 956, Buenos Aires, Argentina), *The Effects of Substrates of the Membrane Phosphatase on Cation Movements in Red Cells*

Hydrolysis of adenosine triphosphate (ATP) by cell membranes drives uphill movements of sodium towards the outside and of potassium towards the inside the cells. This active transport phenomenon is responsible for the asymmetric distribution of sodium and potassium between living cells and their suspending media. It is now generally accepted that ATP hydrolysis by the cation transport system involves a sodium-dependent phosphorylation of an intermediate followed by a potassium-activated release of inorganic phosphate. The potassium-activated and glycoside-sensitive phosphatase activity found in most cell membranes may be the expression of the ability of the cation transport system to hydrolyze phosphate esters than the phosphorylated intermediate formed from ATP.

The red cell membrane is highly permeable to one of the substrates of the membrane phosphatase namely *p*-nitrophenylphosphate (*p*-NPP), thus when *p*-NPP is added to the incubation media of intact cells it will have quick access to the active site of the phosphatase which is located on the inner surface of the cell membrane. This fact allowed us test whether active movements of sodium and rubidium (a K-like cation) in human red cells are modified by *p*-NPP in a way consisted with the proposed role of the phosphatase in the active transport system. The main findings of this study are as follows:

1. When *p*-NPP is added to cells freed of ATP by a 24-hour long incubation in a substrate-free medium there is an increase in both the Na and Rb fluxes, but this increase is not prevented by ouabain in sufficient concentrations as to block both active transport and K-dependent phosphatase activity.
2. Lack of effect of *p*-NPP on ATP-free cells might mean that either *p*-NPP hydrolysis is irrelevant to the active transport system or that its hydrolysis through this system is unable to drive cation movements. To distinguish between these two alternatives the effects of *p*-NPP on ATP-containing cells were studied. It was found that *p*-NPP inhibited to a similar degree the active transport of sodium and rubidium as it would be expected if hydrolysis of *p*-NPP took place through the pathway used by the phosphorylated intermediate formed from ATP, but being its hydrolysis ineffective in driving cation movements.
3. The inhibitory effect of *p*-NPP on active transport seems to result from the combination of *p*-NPP with active centre of the membrane phosphatase. This assertion is based on the following evidences:
  - i) The inhibitory effect is due to *p*-NPP and not to the its hydrolysis products (inorganic phosphate and nitrophenol).
  - ii) The apparent affinity of the membrane phosphatase for *p*-NPP is reduced as ATP concentration is raised. Similarly the inhibitory effect of *p*-NPP was found to be inversely related to the intracellular ATP concentration.
  - iii) The inhibitory effect of *p*-NPP is only exerted at the inner and not at the outer surface of the cell membrane and the concentration of intracellular *p*-NPP needed to get 50% inhibition of active transport is similar to the Michaelis constant of the membrane phosphatase.

The experiments reported in this lecture were performed jointly with Dr. A. F. REGA and were supported by the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. Most of the results reported have now been published (*Nature* [New Biology] 232 [1971] 24). The reader is referred to this paper for bibliographic references.

Summarized by the author



### 3. Internationaler Kongreß über Thermoanalyse

Vom 23. bis 28. August 1971 fand in Davos die ICTA III, die "Third International Conference on Thermal Analysis", statt. Sie wurde von der "International Confederation for Thermal Analysis" (ICTA) veranstaltet und findet alle drei Jahre statt (ICTA II, 1968 in Worcester [USA]; ICTA IV, 1974 in Budapest [Ungarn]). Die ICTA beschäftigt sich mit Problemen der Thermoanalyse, d.h. der Veränderung von Stoffen in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen Drucken und Gasatmosphären, sowie mit Problemen der Standardisierung und Fragen der Nomenklatur. Die ICTA III wurde von 360 Teilnehmern aus über 30 Ländern besucht. Es wurden 5 Hauptvorträge und 175 Vorträge gehalten. Sie werden in 3 Proceedings-Bänden im Verlag Birkhäuser publiziert. Die Vorträge waren in folgende Sektionen unterteilt:

#### *Fortschritte auf dem Gebiet der Instrumentation*

Der Wert der Meßergebnisse ist auch auf dem Gebiet der Thermoanalyse nicht zuletzt vom jeweiligen Stand der verfügbaren Meßgeräte abhängig. Die erste Sektion befaßte sich deshalb hauptsächlich mit den Fortschritten auf dem Gebiet der Instrumentation, z.B. mit der Steigerung der Auflösung von Meßwerten, der Datenerfassung, d.h. der Speicherung und automatischen Auswertung von Meßwerten, sowie der Vereinfachung von Arbeitsvorgängen dieser vielseitigen Analysetechnik. Auch das Thema des einleitenden Plenarvortrages von Professor W. W. WENDLANDT, Houston (USA), stellte Betrachtungen anhand einer geschichtlichen Entwicklung an, die die Tendenzen zur Automation thermoanalytischer Verfahren, z.B. der Thermogravimetrie (TG) und Differenzthermoanalyse (DTA), aufzeigten.

Die Applikationen derartiger Geräte reichen von Untersuchungen auf dem Gebiet der Baustoffchemie bis zur Lebensmittelchemie und von der Chemie der Polymeren bis zu den Korrosionsuntersuchungen und Werkstoffprüfungen.

Besonders die Möglichkeit, Naturprodukte sowie synthetische Materialien unter gleichzeitiger Ermittlung von Materialkonstanten zu identifizieren, wurde durch eine Reihe von Vorträgen behandelt.

In verschiedenen Vorträgen kam deutlich zum Ausdruck, daß heute die Resultate solcher Analysen über Datentransfersysteme mit größerer Sicherheit und Schnelligkeit ausgewertet werden können.

Andererseits zeigt die Verknüpfung von verschiedenen Meßverfahren, z.B. Thermogravimetrie – Differenzthermoanalyse, Thermogravimetrie – Oberflächenmessungen oder Thermogravimetrie – Röntgen, daß durch den simultanen Meßablauf bessere Aussagen in kürzerer Zeit erzielt werden als bei getrennter Ausführung.

#### *Anorganische Chemie*

Die größte der fünf Sektionen am ICTA-III-Kongreß umfaßte rund 70 Vorträge mit Themen aus dem Gebiet der anorganischen Chemie. Der Hauptvortrag von Dr. J. ŠESTÁK aus Prag (ČSSR) sowie eine Reihe von Kurzvorträgen beschäftigten sich mit der Auswertung thermoanalytischer Daten im Hinblick auf Kinetik und Mechanismen. Die zentrale Frage lautet hier: Wie rasch und auf welchem Wege laufen chemische Reaktionen an und in festen Stoffen ab?

Zahlreiche Beiträge befaßten sich insbesondere mit der Zersetzung spezieller Stoffgruppen aus der anorganischen Chemie. Die wichtigsten derart bearbeiteten Systeme sind Hydroxide und Salzhydrate, deren Wasserabgabe untersucht wurde, aber auch Oxide und Sulfide, Oxosalze, Salze organischer Säuren sowie anorganische Komplexverbindungen. Auch verschiedene als Katalysatoren technisch bedeutungsvolle Substanzen wurden thermoanalytisch untersucht.

Von besonderem Interesse waren Vorträge über Arbeiten, die durch Kombination thermoanalytischer mit anderen physi-

kalischen Methoden, wie Beugung von Röntgenstrahlen, Elektronenmikroskopie und Spektroskopie, tiefergreifende Einblicke in Reaktionsmechanismen ermöglichten. Daneben wurde aber auch die Charakterisierung von in der Praxis anfallenden Stoffen, z.B. von Korrosionsprodukten, behandelt.

Schließlich ist noch eine Gruppe methodisch wichtiger Arbeiten zu erwähnen, die sich allgemein oder an speziellen Beispielen mit dem Einfluß verschiedener Versuchsparameter, wie Probenmenge, Teilchengröße, Aufheizgeschwindigkeit usw., auf die erhaltenen Meßresultate befaßten.

#### *Organische und makromolekulare Chemie*

Die Anwendung thermischer Analysenmethoden zur Bestimmung von Schmelzpunkten und zur Aufklärung chemischer Reaktionen stand bei den meisten Vorträgen der dritten Sektion (Organische und makromolekulare Chemie) im Vordergrund. Stark beachtet wurde hier ein Vortrag über die quantitative Reinheitsbestimmung organischer Substanzen (E. MARTI, O. HEIBER, W. HUBER und G. TONN, Basel). Bei makromolekularen Substanzen konzentrierte sich das Interesse auf die Untersuchung der Relaxationsprozesse und des chemischen Abbaus. Im Hauptvortrag dieser Sektion (R. F. BOYER, Midland [USA]) wurden die Ergebnisse verschiedener Methoden verglichen und erstmals auf die mögliche Existenz einer Umwandlungstemperatur dritter Art knapp unterhalb der Glas-temperatur hingewiesen. Die Sektion zeichnete sich durch eine besonders große Vielfalt untersuchter Stoffe (Keratin, Polysaccharide, hochtemperaturbeständige synthetische Polymere, Thermoplaste, Lignin, Duromere, Elastomere, Seifen, Lipide) und verwendeter Methoden (Radiothermogravimetrie, Kalorimetrie, Differenzthermoanalyse, Abtastkalorimetrie, Massenspektroskopie, Gammastrahlenabsorption) aus.

#### *Ceramics*

Im Hinblick auf die vielen Anwendungen und die große Bedeutung thermoanalytischer Methoden auf dem Gebiet der Keramik war die Beteiligung mit nur 14 angemeldeten Vorträgen relativ schwach.

Von besonderem Interesse war zweifellos der Plenarvortrag des bekannten Thermochemikers Dr. O. KUBASCHESKI, Teddington (England), über «Berechnung von Phasengrenzen mittels thermochemischer Methoden im Vergleich zur thermischen Analyse». Er zeigte die Wichtigkeit und vielseitige Anwendbarkeit thermodynamischer Daten.

Im besonderen wurde auf die Berechnung von Phasengrenzen und ganzen Gleichgewichtsdiagrammen aus thermodynamischen Daten eingegangen. Diese Berechnungen sind in binären, ternären als auch quaternären Systemen möglich. Hier bietet sich noch eine wichtige Anwendung der differentialthermoanalytischen Methode zur Überprüfung und Ermittlung detaillierter Phasenübergänge an.

#### *Erdwissenschaften*

Auch die Erdwissenschaften waren auf der ICTA III verhältnismäßig schwach vertreten. Das besagt aber nicht, daß die Thermoanalyse in den Erdwissenschaften wenig angewendet wird. Ganz im Gegenteil gehört sie zu den grundlegenden Untersuchungsmethoden dieses Gebietes. Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß die Differenzthermoanalyse bereits vor über achtzig Jahren zur Untersuchung von Tonmineralien angewendet wurde. Die meisten mineralogisch-petrographischen und geologischen Laboratorien sind auf dem Gebiet der Thermoanalyse zu wenig spezialisiert, und die Zusammensetzung der Proben ist meistens sehr komplex. Das ging eindrucksvoll aus dem Hauptvortrag von Dr. J. W. SMITH, Wyoming (USA), über die nordamerikanischen Ölschiefer der Green-River-Formation hervor, die wegen ihrer gewaltigen Ölvorräte und bedeutenden Mineralvorkommen, wie z.B. dem



Aluminium enthaltenden Dawsonite, für die USA von größter wirtschaftlicher Bedeutung sind. Wie Dr. J. RIMSÄITE, Ottawa (Kanada), in ihrem Vortrag über «DTA, TGA, IR- und Isotopen-Analysen und Eigenschaften von Glimmern im Temperaturbereich metamorpher Reaktionen» zeigte, sind auch die einzelnen Mineralkörner durch teilweise Oxydation und Entwässerung inhomogen.

#### Die Ausstellung

Thermoanalytische Arbeiten erfordern heute die Verwendung von zahlreichen Spezialgeräten. Im Rahmen der Konferenz fand deshalb auch eine Ausstellung wissenschaftlicher Apparate statt, die von Montag bis Freitag dauerte und von vielen Kongreßteilnehmern und weiteren Interessenten besucht wurde. Vierzehn Firmen aus aller Welt, darunter die Schweizer Firma Mettler Instrumente AG, Greifensee, demonstrierten ihre neuesten Entwicklungen auf den Gebieten der Thermogravimetrie (TG), Differentialthermogravimetrie (DTG), Differenzthermoanalyse (DTA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) sowie weiteren Geräten im Zusammenhang mit Thermoanalyse.

Neben der ständigen Weiterentwicklung der Elektronik und einer Vereinfachung der Bedienung durch weitgehende Automation wird heute auch an der Verbesserung der Präzision der Meßinstrumente gearbeitet. Es wurden an dieser Ausstellung Geräte gezeigt, die das Gewicht einer Probe während eines Aufheizvorganges kontinuierlich mit einer Genauigkeit von bis zu  $10^{-7}$ g (ein zehnmillionstel Gramm) aufzeichnen. DTA-

Instrumente liefern heute die Differenz zwischen den Temperaturen von zwei Substanzen während einer physikalischen oder chemischen Reaktion als Kurve mit einer Ablesemöglichkeit von bis zu einem tausendstel Grad Celsius.

Eindrücklich kam die Tendenz zur Kombination der verschiedenen thermoanalytischen Meßmethoden in einem einzigen Meßgerät zum Ausdruck. An einer Probe werden gleichzeitig TG-, DTG- und DTA-Messungen vorgenommen, und die dabei entstehenden Produkte können gleichzeitig gasanalytisch oder massenspektrometrisch untersucht werden. Es wurden auch Geräte (Netzsch Gerätebau GmbH, Westdeutschland) zur simultanen Messung von DTA und Emaniervermögen (Analyse von radioaktiven Gasatomen) oder zur Aufzeichnung von TG-DTG-Kurven unter gleichzeitiger kontinuierlicher Untersuchung der Probe mit Hilfe von Röntgenstrahlung gezeigt (Mettler Instrumente AG, Schweiz).

#### Mettler-Forschungspreis

Anläßlich dieses Kongresses wurde wiederum der Mettler-Forschungspreis verliehen. Er wird von der nordamerikanischen Gesellschaft für Thermoanalyse verwaltet und zugesprochen für außerordentliche Verdienste auf dem Gebiet der Thermoanalyse. Preisträger ist dieses Jahr Prof. Dr. B. WUNDERLICH vom Rensselaer Polytechnic Institute in Troy (USA). Er wurde geehrt für seine Arbeiten über die Morphologie und die Struktur von hochpolymeren Kristallen. Er hat mit seinen Berechnungen der Faktoren, welche auf den Wärmefluß einwirken, die Anwendung von thermischen Analysemethoden erweitert.

## Chronik

### Ehrungen

**Ruzicka-Preis 1971.** Der Präsident des Schweizerischen Schulrates, Minister Dr. J. BURCKHARDT, hat am 13. September 1971 den diesjährigen Preis des Ruzicka-Fonds mit Medaille Dr. ROLF SCHEFFOLD, Assistenzprofessor an der Universität Fribourg, übergeben. Die Preisverleihung fiel mit dem 84. Geburtstag des Nobelpreisträgers Professor Dr. LEOPOLD RUZICKA zusammen, welcher persönlich anwesend war. Der Preis wurde Professor SCHEFFOLD vom Fonds-Kuratorium für seine ausgezeichneten präparativen Arbeiten auf dem Grenzgebiet der organischen und anorganischen Chemie zugesprochen. Der 1932 geborene Preisträger hat nach einer Lehre als Chemielaborant und mehrjähriger Tätigkeit als Ingenieurchemiker HTL an der ETH Zürich studiert, wo er anschließend an die Doktorpromotion im Jahre 1962 bis 1968 als Assistent, ab 1964 als Oberassistent arbeitete.

**Preis für moderne Ernährung.** In Sitten konnte der französische Ernährungsforscher Professor Dr. CHARLES ALAIS, Universität Nancy, den mit 15000 Franken dotierten «Internationalen Preis für moderne Ernährung» entgegennehmen. Er erhielt die Auszeichnung für seine Forschungsarbeit auf dem Gebiet der Proteine. Dieser Preis wurde im Jahre 1968 vom Zentralverband schweizerischer Milchproduzenten geschaffen und soll die Bedeutung der wissenschaftlichen Forschung auf dem Gebiet der modernen Ernährung unterstreichen.

**Universität Zürich und Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.** An der Medizinischen Fakultät der Universität Zürich wird – gemeinsam mit der ETH Zürich – ein Ordinariat für Biomedizinische Technik geschaffen und die Errichtung eines Instituts für Biomedizinische Technik in Aussicht genommen. Zur Besetzung der neuen Professur wurde auf das Wintersemester 1971/72 Professor Dr. MAX ANLIKER, schweizerisch-

amerikanischer Doppelbürger, zur Zeit Professor of Biochanics an der Stanford University (California), Department of Aeronautics and Astronautics, gewählt.

**Eidgenössische Kommission für Strahlenschutz.** Der Bundesrat hat THOMAS SAMUEL, dipl. Chemiker, Chef der Gruppe Chemie und Strahlenüberwachung im Atomkraftwerk Beznau, für den Rest der bis am 31. Dezember 1972 laufenden Amtsdauer als Mitglied der Eidgenössischen Kommission für Strahlenschutz gewählt.

**Medaillen berühmter Chemiker an der ILMAC 71.** Zu einer ungewohnten und in der Öffentlichkeit erstmals gezeigten Schau kamen die Besucher der 5. Internationalen Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie, ILMAC 71 (13. bis 18. September 1971 in Basel). Dank einer auf Jahre zurückgehenden Sammlung von Medaillen wurden über hundert Porträts von Naturwissenschaftlern, insbesondere Chemikern, der letzten vier Jahrhunderte vorgestellt, womit ein außergewöhnlicher Überblick über hervorragende Wissenschaftler dieses Fachgebietes gezeigt werden konnte. Die an der ILMAC ausgestellte Sammlung von Dr. ROGER LAUFFENBURGER, Basel, begann mit kostbaren Paracelsus-Medaillen, setzte sich fort mit solchen von AGRICOLA über NEWTON, LIEBIG und BUNSEN, LOUIS PASTEUR, RÖNTGEN, EINSTEIN, PIERRE und MARIE CURIE und reichte bis zu RUZICKA und LICHTENBERGER. Die Medaillen sind in Bronze, Silber und Gold; zum Teil handelt es sich um Einzelstücke, die in dieser Basler Privatsammlung in einziger Ausgabe als wertvolle Kleinode vorzufinden sind. Von den über 100 Medaillen stammen von Wissenschaftlern aus Deutschland 38; aus Frankreich 32; aus der Schweiz 15; sowie einzelne aus Schweden, Großbritannien, Belgien, Italien und der UdSSR. Darunter befinden sich mehr als 30 Medaillen von Nobelpreisträgern.

## Informationen

### Vorträge

**Berner Chemische Gesellschaft.** 5. November: Prof. Dr. H. PRINZ-BACH (Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg im Breisgau), Tris-Homo-Benzol, Synthesen und Eigenschaften. – 12. November: Prof. Dr. W. SIMON (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Instrumentalanalytik (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Anorganisch-Chemischen Instituts der Universität).

**Chemische Gesellschaft Freiburg.** 26. Oktober: Prof. Dr. E. O. FISCHER (München), Aus der Chemie der Übergangsmetall-carbonyl-carben-Komplexe. – 9. November: Prof. Dr. T. GÄUMANN (Institut de Chimie physique de l'EPF, Lausanne), Thema noch nicht bekannt (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Chemischen Institutes der Universität Freiburg).

**Analytical Methods in the Nuclear Fuel Cycle.** Die Internationale Atomenergieorganisation veranstaltet vom 29. November bis 3. Dezember 1971 in Wien eine Tagung über Analytical Methods in the Nuclear Fuel Cycle. Die Themen lauten: Analysis of raw materials used in the manufacture of fuels; Analysis of unirradiated and irradiated fuels; Sampling and standards. Auskunft erteilt Mr. A. R. PALMER HEAD, Chemistry Section, Division of Research and Laboratories, International Atomic Energy Agency, Kärtener Ring 11, A-1011 Wien (Österreich).

**EUCHEM-Konferenz über Stereochemie.** In der Woche vom 30. April bis 6. Mai 1972 wird auf dem Bürgenstock bei Luzern die 7. EUCHEM-Konferenz über Stereochemie stattfinden. Die Teilnehmerzahl wird begrenzt sein. Interessenten werden gebeten, ihre Anmeldung bis spätestens 15. Januar 1972 an den Präsidenten, Professor W. D. OLLIS, Department of Chemistry, The University, Sheffield S3 7HF (England), zu richten.

**International Symposium Computer Chromatography and Associated Techniques.** The Computer Sub-Group, the Gas Chromatography Discussion Group of the Institute of Petroleum, les GAMS, Commissions de Chromatographie et d'Informatique, die Fachgruppe Analytische Chemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker, The U.S. Computer Discussion Group und die DECHEMA veranstalten vom 2. bis 3. März 1972 in Mainz das oben genannte Symposium. Zusätzlich findet eine «hardware-software»-Ausstellung und Information durch die führenden Firmen dieses Fachgebietes statt. Für nähere Auskunft wende man sich an Mr. C. H. MAYNARD, Institute of Petroleum, 61 New Cavendish Street, London, W1M 8AR (England).

**International Solvent Extraction Conference.** Angesichts des großen Erfolges der "International Solvent Extraction Conference – ISEC '71", die im April 1971 in den Haag (Niederlande) stattgefunden hat, werden Schritte unternommen, um eine weitere Konferenz dieser Art im Jahre 1974 abzuhalten. Ansichten und Anregungen interessierter Personen nimmt die organisierende Institution, The Solvent Extraction and Ion

Exchange Group der Society of Chemical Industry, 14 Belgrave Square, London S.W.1 (England), gerne entgegen.

**Fachmesse und Fachtagungen für Umweltschutz 1974 in Basel.** Die 6. Internationale Fachmesse für Umweltschutz, «Pro Aqua – Pro Vita» ist nach Mitteilung des Pressedienstes der Schweizer Mustermesse Basel auf die Zeit vom 11. bis 15. Juni 1974 festgelegt worden. Veranstalter ist die Pro Aqua AG, Postfach 4000, Basel 21.

**Messung gasförmiger Emissionen – Infrarotspektrometrische Bestimmung organischer Verbindungen** lautet der Titel einer soeben als Entwurf erschienenen Richtlinie des Vereins Deutscher Ingenieure (VDI 2460), die von der VDI-Kommission Reinhaltung der Luft erarbeitet wurde. In der Richtlinie wird ein Meßverfahren beschrieben, das es nach Probenahme und häufig ohne weitere Probenaufbereitung ermöglicht, die Konzentration von hochsiedenden Verbindungen – z. B. von Weichmachern und Mineralöl – in der Luft zu bestimmen. Auch Gesamtmengenkonzentrationen organischer Verbindungen in der Abluft lassen sich nach diesem Verfahren messen. In folgenden Blättern dieser Richtlinie sollen Arbeitsvorschriften zum Messen organischer Verbindungen – z. B. von Phenol, Kresol, Dimethylformamid – angegeben werden. Der Richtlinienentwurf kann zum Preis von DM 4,40 bezogen werden bei der Beuth Vertrieb GmbH, Burggrafenstraße 4–7, D-1 Berlin 30, oder Friesenplatz 16, D-5 Köln.

**Isotopenanwendung in der Bauindustrie.** Die «Beratungskommission für industrielle Strahlennutzung» der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie hat es übernommen, nach und nach die verschiedenen Industriezweige auf neue Verfahren aufmerksam zu machen. Nach erfolgreichen Förderungskampagnen in der Textilbranche und der metallverarbeitenden Industrie richtet sie sich mit einer neuen Aktion an das Baugewerbe. Als Grundlage wurde eine illustrierte Broschüre ausgearbeitet, welche in leicht verständlicher Form einen Überblick über die zahlreichen Einsatzmöglichkeiten der Radioisotope in dieser Branche gibt. Die Schrift kann von schweizerischen Interessenten gratis bei der Geschäftsstelle der Schweizerischen Vereinigung für Atomenergie, Postfach 2613, 3001 Bern, bezogen werden (Preis Ausland für Nichtmitglieder: Fr. 7.–).

**Kunststoffe, Sündenbock des Umweltschutzes.** Die schweizerische Zeitschrift für Kunststoffverbraucher, *Kunststoff in der Praxis*, (Redaktion: Dr. Ing. A. CAMANI, Arbeitsgemeinschaft der Schweizerischen Kunststoffindustrie; Verlag: Brunner Annoncen und Verlag AG, Birmensdorferstraße 53, 8036 Zürich), hat eine Sonderausgabe 1971 dem Thema «Kunststoffe und Umweltschutz» gewidmet. Darin wird versucht, objektiv Stellung zu nehmen zur Behauptung, die Kunststoffe und ihre Vernichtung seien ein Hauptübel in der Frage des Umweltschutzes. Fachleute von «beiden Seiten» beleuchten in ihren Beiträgen die hochaktuellen Probleme aus ihrer Sicht. Ziel dieser Sondernummer ist eine sachliche Aufklärung der Öffentlichkeit über die ökologische Rolle der Kunststoffe als Beitrag zum Problem des Umweltschutzes.

## Wirtschaft

**Jugoslawien.** Im jugoslawischen Staatsanzeiger vom 28. Juli 1971 wurde der Beschluß der jugoslawischen Bundesversammlung veröffentlicht, wonach die Einfuhrtaxe mit Wirkung ab 26. Juli 1971 um 4% auf 6% erhöht worden ist. Diese Erhebung wurde bis zum 31. Dezember 1971 verlängert.

**Israel.** In Israel stehen zur Zeit 107 neue Vorhaben für industrielle Forschung und Entwicklung kurz vor dem Abschluß. Für die Finanzierung dieser Vorhaben sind Haushaltsmittel in der Höhe von 16 Millionen israelischen £ zur Verfügung ge-

stellt worden. Die Forschungsarbeiten erstrecken sich u. a. auf die Elektrotechnik, technische Instrumente, Chemie, Pharmazeutik, klinische Apparate für Blutdruckmessungen, einen Impfstoff gegen die Newcastle(Geflügel)-Krankheit sowie auf die Entwicklung einer Bluttransfusionsmaschine und eines elektronischen Herzschlagreglers. – Die Industrien, die sich mit der Forschung und Entwicklung beschäftigen, haben in den letzten Jahren in der Zahl sehr zugenommen. Im Jahre 1966 waren es deren sechs, heute sind es bereits über 100.

**Italien.** Nach dem Gesetz Nr. 447 vom 24. Juni 1971, das in der italienischen Gesetzessammlung vom 17. Juli 1971 erschienen ist, wurde mit Wirkung ab 24. Juni 1971 die statistische Gebühr sowie auch die Verwaltungsabgabe abgeschafft.

**Andenpakt.** Die fünf Andenpaktstaaten faßten Ende 1970 in Lima grundsätzliche Beschlüsse über die Behandlung von aus-

ländischen Investitionen im Bereich des Andenmarktes. Dieses Statut sieht eine einheitliche Behandlung des Auslandskapitals sowie der Marken, Lizenzen, Patente und anderen Schutzrechte vor. Das Statut wurde von den fünf Andenpaktländern bestätigt und trat am 1. Juli 1971 in Kraft.

## Schweizerische chemische Industrie

### Export/Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat Juli 1971, verglichen mit Juli des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

| Warenbezeichnung                                                                                                                                                                                   | Kapitel | Export         |                          |                |                          | Import         |                          |                |                          |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|----------------|--------------------------|
|                                                                                                                                                                                                    |         | Juli 1971      | Total Jan. bis Juli 1971 | Juli 1970      | Total Jan. bis Juli 1970 | Juli 1971      | Total Jan. bis Juli 1971 | Juli 1970      | Total Jan. bis Juli 1970 |
| Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen                                   | 28      | 5 277          | 43 041                   | 5 255          | 37 164                   | 20 878         | 160 046                  | 23 526         | 152 425                  |
| Organische chemische Erzeugnisse                                                                                                                                                                   | 29      | 141 406        | 1 065 229                | 141 128        | 1 003 903                | 92 537         | 680 264                  | 98 574         | 631 508                  |
| Pharmazeutische Erzeugnisse                                                                                                                                                                        | 30      | 87 365         | 555 169                  | 95 864         | 527 680                  | 17 847         | 121 081                  | 20 132         | 121 533                  |
| Chemische Düngemittel                                                                                                                                                                              | 31 a    | 56             | 497                      | 58             | 178                      | 7 849          | 36 644                   | 6 986          | 36 284                   |
| Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten                                                                    | 32      | 103 026        | 666 947                  | 93 323         | 568 584                  | 22 140         | 140 680                  | 20 473         | 133 960                  |
| Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel                                                                                                                      | 33      | 21 895         | 136 850                  | 20 809         | 130 176                  | 10 495         | 67 207                   | 9 957          | 70 566                   |
| Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs | 34      | 11 096         | 68 450                   | 9 634          | 65 276                   | 7 610          | 48 572                   | 6 250          | 44 787                   |
| Eiweiß-Stoffe und Klebstoffe                                                                                                                                                                       | 35      | 887            | 6 664                    | 872            | 6 600                    | 2 721          | 19 144                   | 3 252          | 18 372                   |
| Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen, leicht entzündliche Stoffe                                                                                       | 36 b    | 383            | 3 501                    | 365            | 4 510                    | 1 478          | 5 589                    | 1 334          | 4 414                    |
| Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke                                                                                                                                                   | 37 c    | 74             | 688                      | 88             | 749                      | 1 370          | 6 514                    | 988            | 6 359                    |
| Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie                                                                                                                                                  | 38      | 27 896         | 268 665                  | 35 405         | 301 872                  | 15 494         | 105 263                  | 15 330         | 112 294                  |
| Kunststoffe, Celluloseäther und -ester                                                                                                                                                             | 39 d    | 28 114         | 172 285                  | 26 002         | 163 054                  | 52 769         | 337 846                  | 49 119         | 365 306                  |
| Diverse Chemikalien und Rohstoffe, gemäß Erläuterung                                                                                                                                               | div. e  | 5 580          | 37 678                   | 5 097          | 37 893                   | 22 393         | 142 156                  | 20 731         | 128 473                  |
| <b>Total</b>                                                                                                                                                                                       |         | <b>433 055</b> | <b>3 025 664</b>         | <b>433 900</b> | <b>2 847 639</b>         | <b>275 581</b> | <b>1 871 006</b>         | <b>276 652</b> | <b>1 826 281</b>         |
| Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr in %:                                                                                                                                                            |         | — 0,2          | + 6,3                    | + 14,9         | + 14,3                   | — 0,4          | + 2,4                    | + 22,7         | + 24,9                   |

*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 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 Juli 1971, kumulativ für Januar bis Juli 1971, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

| Warengruppen                                         | Juli 1971        | Anteil in % der Gesamtausfuhr | Total Jan. bis Juli 1971 | Juli 1970        | Anteil in % der Gesamtausfuhr | Total Jan. bis Juli 1970 |
|------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 514 183          | 25,0                          | 3 200 484                | 484 913          | 25,0                          | 2 906 744                |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 146 484          | 7,1                           | 856 727                  | 126 574          | 6,5                           | 771 045                  |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 91 332           | 4,4                           | 594 237                  | 88 174           | 4,5                           | 544 129                  |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 22 064           | 1,1                           | 126 861                  | 14 052           | 0,7                           | 94 866                   |
| Diverse Metalle                                      | 111 124          | 5,4                           | 767 879                  | 117 529          | 6,1                           | 801 699                  |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 60 760           | 3,0                           | 375 992                  | 43 012           | 2,2                           | 375 999                  |
| Uhren                                                | 220 137          | 10,7                          | 1 449 025                | 209 638          | 10,8                          | 1 421 935                |
| <b>Chemische Erzeugnisse</b>                         | <b>433 055</b>   | <b>21,0</b>                   | <b>3 025 664</b>         | <b>433 900</b>   | <b>22,4</b>                   | <b>2 847 639</b>         |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 166 069          | 8,1                           | 1 169 838                | 155 396          | 8,0                           | 1 093 041                |
| Übrige Warengruppen                                  | 293 051          | 14,2                          | 1 891 945                | 266 936          | 13,8                          | 1 750 984                |
| <b>Total</b>                                         | <b>2 058 259</b> | <b>100,0</b>                  | <b>13 458 652</b>        | <b>1 940 124</b> | <b>100,0</b>                  | <b>12 607 991</b>        |
| Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):            | + 6,1            |                               | + 6,7                    | + 9,4            |                               | + 13,3                   |

## Schweizerische Gesamteinfuhr

| Warengruppen                                         | Juli 1971        | Anteil in % der Gesamteinfuhr | Total Jan. bis Juli 1971 | Juli 1970        | Anteil in % der Gesamteinfuhr | Total Jan. bis Juli 1970 |
|------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 317 337          | 12,5                          | 2 033 926                | 283 575          | 11,4                          | 1 832 924                |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 136 851          | 5,4                           | 891 455                  | 143 979          | 5,8                           | 876 100                  |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 61 800           | 2,4                           | 420 456                  | 54 783           | 2,2                           | 370 328                  |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 239 507          | 9,5                           | 1 923 594                | 264 204          | 10,6                          | 1 599 039                |
| Diverse Metalle                                      | 277 945          | 11,0                          | 1 909 631                | 414 776          | 16,7                          | 2 291 802                |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 59 873           | 2,4                           | 458 739                  | 63 640           | 2,6                           | 482 889                  |
| Uhren                                                | 14 029           | 0,6                           | 114 968                  | 14 765           | 0,6                           | 100 050                  |
| <b>Chemische Erzeugnisse</b>                         | <b>275 581</b>   | <b>10,9</b>                   | <b>1 871 006</b>         | <b>276 652</b>   | <b>11,1</b>                   | <b>1 826 281</b>         |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 210 377          | 8,3                           | 1 480 959                | 198 242          | 8,0                           | 1 378 636                |
| Übrige Warengruppen                                  | 935 613          | 37,0                          | 6 136 634                | 769 497          | 31,0                          | 5 363 188                |
| <b>Total</b>                                         | <b>2 528 913</b> | <b>100,0</b>                  | <b>17 241 368</b>        | <b>2 484 113</b> | <b>100,0</b>                  | <b>16 121 237</b>        |
| Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):            | + 1,8            |                               | + 6,9                    | + 24,1           |                               | + 28,1                   |

Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Bücherbesprechungen

*Organometallic Reaction*, Band 2. Herausgeber: E.I. BECKER und M. TSUTSUI. Wiley-Interscience, New York 1971. – Im vorliegenden 2. Band dieser Fortsetzungsserie, die sich vor allen Dingen mit den Belangen der Herstellung und der Chemie organometallischer Verbindungen befaßt, kommen wiederum ausgewiesene Fachleute zu Wort. Diese Serie leistet sicherlich einen nützlichen Beitrag angesichts eines allgemeinen Bedürfnisses nach vermehrter Verdichtung der gerade auf dem Gebiete der metallorganischen Chemie stark verzettelten Literatur. Eine vermehrt kritische Betrachtungsweise solcher zusammenfassender Übersichtsarbeiten wäre jedoch grundsätzlich wünschenswert. Dieser Band enthält drei umfangreiche Beiträge über Hg- und Te-organische Verbindungen sowie einen Beitrag über Verteilungs- oder Austauschreaktionen allgemein, wobei im allgemeinen die Literatur bis etwa Mitte 1968 berücksichtigt wurde. K. MOERDRITZER gibt einen sehr guten Überblick über die präparativen Möglichkeiten von «redistribution»-Reaktionen, d.h. bimolekulare Reaktionen mit organometallischen Verbindungen, die zu einem gegenseitigen Austausch von Atomen oder Molekülgruppen führen. (Bei diesen Reaktionen handelt es sich meistens um Gleichgewichtssysteme, die durch Säuren, Basen oder auch thermisch herbeigeführt werden können.) Neben den – in übersichtlichen Tabellen und umfangreichen Literaturreferenzen – zusammengefaßten präparativen Daten und Möglichkeiten werden auch die grundlegenden kinetisch-mechanistischen und thermodynamischen Belange diskutiert. Für Chemiker, die an Tellurverbindungen interessiert sind, geben K. J. IROGLIC und R. A. ZINCARO eine sehr nützliche übersichtliche und umfassende Zusammenfassung und Diskussion der Chemie der Telluriumverbindungen aus präparativer Sicht, wobei neben den organometallischen auch anorganische Verbindungen eingeschlossen wurden. – Der zweite Teil einer sehr ausführlichen Zusammenfassung der Organo-Quecksilber-Verbindungen von L. G. MAKOROVA ist ebenfalls in diesen Band aufgenommen worden, nachdem ein erster – und eigentlich integraler Bestandteil der Arbeit – in Band 1 erschienen ist. In diesem zweiten Teil befaßt sich der Autor hauptsächlich mit (a) dem Austausch von Alkylgruppen, (b) Reaktionen mit Stickstoffverbindungen und mit Ketenen, (c) mit den wichtigen Reaktionen der Art  $2\text{RHgX} \rightleftharpoons \text{R}_2\text{Hg} + \text{HgX}_2$  sowie (d) mit Zersetzungsreaktionen, die oxydativ durch Licht oder thermisch herbeigeführt werden.

K. W. Egger

## Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

*Essays in Structural Chemistry*. Herausgegeben von D. A. LONG, A. J. DOWNS und L. A. K. STAVELEY. XXIV + 479 Seiten. Plenum Press, New York 1971. Gebunden \$ 27.50.

*Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, Vol. 12: *Dyes to Fluor*. Herausgegeben von F. D. SNELL und L. S. ETTRE. XIV + 618 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 21.25 (Subskriptionspreis £ 15.50).

*Die Zelle. Struktur und Funktion*. Herausgegeben von H. METZNER. 2., neubearbeitete und erweiterte Auflage. X + 534 Seiten. Wis-

senschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1971. Gebunden DM 84,-.

*Advances in Molten Salt Chemistry*, Vol. 1. Herausgegeben von J. BRAUNSTEIN, G. MAMANTOV und G. P. SMITH. XII + 284 Seiten. Plenum Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 19.60.

*Modern Aspects of Electrochemistry*, No. 6. Herausgegeben von J. O. M. BOCKRIS und B. E. CONWAY. XIV + 381 Seiten. Plenum Press, New York 1971. Gebunden \$ 21.84.

*Free-Radical Substitution Reactions*. Bimolecular Homolytic Substitutions at Saturated Multivalent Atoms. Von K. U. INGOLD und B. P. ROBERTS. VIII + 245 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 5.57.

*Progress in Physical Organic Chemistry*, Vol. 8. Herausgegeben von A. STREITWIESER und R. W. TAFT. VIII + 359 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 10.55.

*Infrared Spectra of Labelled Compounds*. Von S. PINCHAS und I. LAULICHT. XII + 371 Seiten. Academic Press, London/New York 1971. Gebunden £ 6.50.

*Einführung in die Lumineszenz*. Von F. FISCHER, H. E. GÜMLICH, E. KRAUTZ, H. LANGE, N. RIEHL, A. SCHARMANN, A. SCHMILLEN und H. VOGEL. Herausgeber: N. RIEHL. Thiemig-Taschenbuch, Band 35. XVI + 352 Seiten. Verlag Thiemig, München 1971. Kartoniert DM 28,-.

*Wärmeübertragung und Strömung*. Von F. STELZER. Thiemig-Taschenbuch, Band 18. XVI + 328 Seiten. Verlag Thiemig, München 1971. Kartoniert DM 24,-.

*Physikalische Grundlagen für Dosimetrie und Strahlenschutz*. Von D. NACHTIGALL. Thiemig-Taschenbücher, Band 24. XVI + 280 Seiten. Verlag Thiemig, München 1971. Kartoniert DM 24,-.

*NMR – Basic Principles and Progress* / Grundlagen und Fortschritte. Herausgegeben von P. DIEHL, E. FLUCK und R. KOSFELD. Vol. 5: *Analysis of NMR Spectra*. Von R. A. HOFFMAN, S. FORSÉN und B. GESTBLUM. III + 165 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1971. Gebunden DM 64,-.

*Analysis of High Resolution NMR Spectra*. Von R. J. ABRAHAM. X + 324 Seiten. Verlag Elsevier, Amsterdam/London/New York 1971. Gebunden £ 11.00.

*Low Temperature Spectroscopy*. Von BEAT MEYER. XI + 653 Seiten. Verlag American Elsevier, New York 1971. Gebunden \$ 38.00.

*Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 7: *Electrochemistry*. Herausgegeben von P. DELAHAY. XI + 366 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden £ 8.75.

*Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 8: *Electrochemical Engineering*. Herausgegeben von C. W. TOBIAS. XI + 406 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 11.75.

*General Chemistry Workbook*. How to Solve Chemistry Problems. 4. Auflage. Von C. PIERCE und R. N. SMITH. VIII + 369 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco 1971. Broschiert £ 1.30.

*An Introduction to Corrosion and Protection of Metals*. By G. WRANGLÉN. 300 pages. Institut för Metallskydd, Fack, Stockholm 1971. £ 5.00.

*Elektronen-anlagerungs-Massenspektrographie organischer Substanzen.* Von M. VON ARDENNE, K. STEINFEDER und R. TÜMLER. VIII + 403 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1971. Geheftet DM 68,-.

*Tenside – Textilhilfsmittel – Waschrohstoffe*, Band III. Von K. LINDER. XXXII + 2091–3159 Seiten. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1971. Gebunden DM 285,-.

*La Cinétique Chimique Homogène.* Le Chimiste, Vol. 2. Von R. SCHAAL. 166 Seiten. Presses Universitaires de France, Paris 1971. Broschiert.

*Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl). Herausgegeben von E. MÜLLER, unter Mitwirkung von O. BAYER, H. MEERWEIN und K. ZIEGLER. Band IV/3: *Carbocyclische Dreiring-Verbindungen.* Von D. WENDISCH. XXVIII + 879 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1971. Gebunden DM 364,- (Subskriptionspreis DM 327,60).

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Neue Farbstoffe und Musterkarten

#### ® Sandocryl-Löser CK

Mit Sandocryl-Löser CK, einem nichtionogenen Lösungsmittelgemisch, stellt SANDOZ AG, Basel, ein speziell für das Continuum-Färben von PAC-Kabel und -Kammzug mit Sandocryl-B-Farbstoffen geeignetes Produkt vor: Es dient zum Lösen der basischen Farbstoffe und ersetzt somit die bisher erforderliche Essigsäure, bringt aber insofern weitere Vorteile, als es die Klotzflottenstabilität erhöht, die Farbstoff-Fixierung fördert und außerdem die Egalität und Durchfärbung des Materials verbessert.

Sandocryl-Löser CK zeichnet sich in der Anwendung weiterhin dadurch aus, daß nunmehr auch bei Trichromiefärbungen einwandfreie Resultate erzielt werden.

#### ® Cartasolbrillantorange 2 RF flüssig Cartasolbrillantorange 2 RF Granulat

Die Cartasol-Farbstoffe der SANDOZ AG, Basel, sind speziell für die Papierindustrie entwickelte, substantive Farbstoffe. Mit Cartasolbrillantorange 2 RF flüssig/Granulat ist dieses Sortiment nun erweitert worden.

Das neue Produkt zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus: reine, brillante Nuance, sehr hohe Heiß- und Kältebeständigkeit, gute Affinität zu gebleichten und ungebleichten Zellstoffen. Es eignet sich für die Trockenzugabe, ist unempfindlich gegen pH-Schwankungen, weist eine geringe Neigung zum Melieren auf und besitzt ein gutes Echtheitsniveau.

Cartasolbrillantorange 2 RF flüssig/Granulat wird zum Färben holzfreier bis schwach holzhaltiger, ungeleimter und geleimter Papiersorten nach dem Masse-, Leimpres- oder Tauchverfahren empfohlen. Zusammen mit Cartasolgelb RF und Cartasolrot 2 GF lassen sich reine und brillante Goldgelb- bzw. gelbstichige Rottöne erreichen. Für die kontinuierliche Färbeweise steht die flüssige Form zur Verfügung, die – durch Volumenmessung – eine saubere und rationelle Farbstoffzugabe gewährleistet.

### Plasmaerzeugung durch Hochfrequenz

Hochfrequenzgeneratoren werden seit längerer Zeit für verschiedene technische Anwendungen benützt, wie z. B. auf dem induktiven Anwendungsbereich für Härten, Glühen, Löten, Schweißen, und mit der dielektrischen Anwendung für Trocknen, Auftauen, Pasteurisierung in der chemischen Industrie, der Lebensmittel-, Textil- oder Holzindustrie.

Eine relativ neue Anwendung ist die Plasmaerzeugung durch Hochfrequenz. Dadurch können Gase, Flüssigkeiten und feste Stoffe in Pulverform mit Hilfe einer Plasmaflamme bis auf Temperaturen von etwa 10000°C gebracht werden.

Der Vorteil dieser Plasmaflamme – verglichen mit Lichtbogenanordnungen – ist vor allem, daß das Plasma nicht mit Elektroden in Berührung kommt. Dadurch werden Verunreinigungen vermieden, und es können auch korrosive Gase, z. B. Sauerstoff, aufgeheizt werden.

Anwendungen liegen im Bereich der Plasmachemie sowie in der Materialtechnologie (z. B. Rundschmelzen, Kristallzucht). Brown Boveri AG, Baden, stellt dafür geeignete HF-Generatoren her.

### New Data Systems for Analytical Chemistry

AEI Scientific Apparatus Limited—a member of the GEC-Elliott Automation Group—have announced a new series of data systems for use in organic and spark source mass spectrometry, and also for the recently developed technique of electron spectroscopy (ESCA).

Throughout the range of systems, a primary objective has been to give smooth, error free operation whereby excellent results may be

obtained even by inexperienced personnel with no knowledge of computers. Thus all system/operator communication is by 'type-writer' using a few easily remembered commands. On receipt of a command, the system prompts the operator, using a simple conversational mode, to supply any additional information required. The command is then initiated.

Although developed as dedicated systems, compatibility within the range is such that several instruments may be interfaced simultaneously. Change over from, for example, mass spectrometric data acquisition and processing to electron spectroscopic operation is accomplished at the flick of a switch.

AEI Scientific Apparatus Limited have a long experience of mass spectrometer data systems, having pioneered their five years ago. Some sixty AEI mass spectrometers are now equipped with on-line computers and AEI Scientific Apparatus Limited have been responsible for providing nearly fifty of these systems.

DS30 is the latest data system for use with organic mass spectrometers. Several versions and a wide range of accessories are available.

Both high and low resolution data can be collected and processed and high resolution elemental composition may be determined using C<sup>12</sup>, C<sup>13</sup>, H, N, O and up to six other atomic species. Comprehensive reporting and plotting facilities are included, and identification of masses at both high and low resolution can be carried out either automatically or manually.

DS40 has been developed for the MS7 series of spark source mass spectrometers fitted with electrical detection. One of the most advanced features of DS40 is the method of interpretation of results. Elements are looked for in turn by recognition of the characteristic isotopes, and their concentration is calculated by reference to the intensity of that isotope. Several checks are made to ensure a high degree of confidence in the results; for example, the presence of other isotopes of the element, multiply charged species of other elements or common complexes of matrix elements. The result of these checks is printed in a compact tabular form. The interpretive process follows closely the reasoning employed by an experienced operator in assessing a spectrum.

DS100 for use with the ES100 electron spectrometer operates as a data acquisition and control system. When coupled to DS100, the electron spectrometer may be set up to automatically scan several regions of the spectrum either in single or multi-scan (time averaging) mode. The resultant spectra are normalised and may then be plotted out on an analogue recorder. Full facilities for deconvolution of unresolved peaks using either an experimental or Gaussian singlet are included. Informations: AEI Scientific Apparatus Limited, Swiss Office, Oberzelgstraße 9, Postfach, 8618 Oetwil am See.

### Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz

An der rasanten Entwicklung der chemischen und pharmazeutischen Industrie hat das Borosilikatglas Duran 50 entscheidenden Anteil. Schott kombiniert die Vorteile dieses hochresistenten Werkstoffs mit einem ausgeklügelten Baukastensystem für den Apparate- und Rohrleitungsbau. Alle Teile ordnen sich in ein metrisches Raster-system ein und sind deshalb beliebig austauschbar. Dazu kommt eine werkstoffgerechte Flanschkonstruktion, die höchste Betriebssicherheit für alle Teile einer Anlage bedeutet. Der Apparate- und Rohrleitungsbau von Schott bietet dem Anwender nicht nur ein Lieferprogramm, sondern auch Ingenieurleistungen in konstruktiver und verfahrenstechnischer Hinsicht, also Berechnung, Planung, Lieferung, Montage und Inbetriebnahme kompletter Chemieanlagen.

Zur Durchführung der wichtigsten chemischen Grundoperationen sind folgende aus serienmäßigen Bauteilen zusammengesetzte Apparaturen entwickelt worden: Rektifizierkolonne, Umlaufverdampfer, Universal-Reaktionsapparatur, Gas/Flüssig-Reaktor, Absorber

und Fest/Flüssig-Extraktor. Diese Standard-Apparaturen enthalten wesentliche Neuentwicklungen aus korrosionsbeständigen Werkstoffkombinationen mit Glas: Verteilerböden in den Nennweiten 300 bis 600, Rohrleitungsfilter NW 25 bis 50, Kugelrückschlagventile NW 25 bis 80, Bodenheizplatte NW 400 bis 600, PTFE-ummantelter Stahlrührer, Begasungsventile, Meßzellen zur Regelung von HCl-Absorbern, Trennflansche NW 300 mit Trennspiegelverstellung, Bodenablaßventil NW 50 mit pneumatischem Antrieb. Eine erhebliche Verbesserung für den Einsatz von Glasrohrleitungen für Labor- und Betriebsentwässerung sowie für Abluft- und Vakuumleitungen stellt das wirtschaftliche Boreisist-Programm dar.

#### CWK-Chemie-Wirbelpumpe in wartungsgünstiger Prozeßbauweise

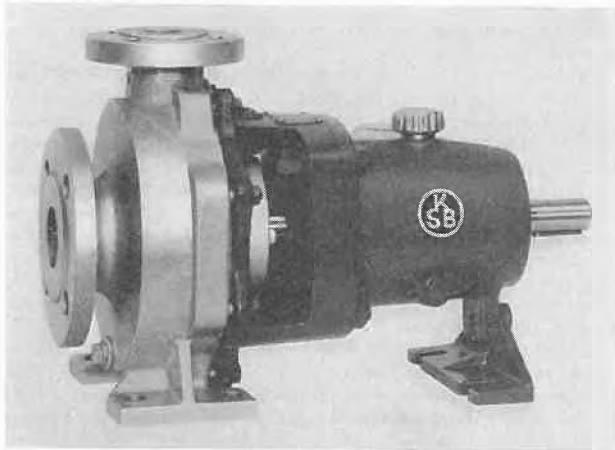
Diese Pumpe eignet sich besonders für spezielle Förderaufgaben. Sie bringt kleine Förderströme auf große Förderhöhen bei nur einstufiger Ausführung. Die steile, linear verlaufende Kennlinie läßt die ausgezeichnete Eignung als Dosier- oder Abfüllpumpe erkennen.

Diese Eigenschaften werden erreicht durch ein Peripheralarad. Über einen Ringkanal wird das Laufrad von beiden Seiten beaufschlagt. Es verursacht also keinen Axial Schub. Die Förderflüssigkeit zirkuliert während einer Laufradumdrehung mehrfach zwischen Ringkanal und Schaufeln. Dabei erhöht sich jeweils ihr Druck, so daß man von einer «inneren Mehrstufigkeit» sprechen kann.

Die Pumpe ist weitgehend unempfindlich gegen Kavitation.

Das Laufrad kann zur Antriebsseite herausgezogen werden. Das erspart ein Trennen von Gehäuse und Rohrleitung und bei Verwendung einer Kupplung mit Abstandshülse auch das Demontieren des Motors.

Förderströme bis 8 m<sup>3</sup>/h; Förderhöhen bis 240 m; Temperaturen –10 bis +120°C; Betriebsdrücke bis 30 kp/cm<sup>2</sup>.



Chemie-Wirbelpumpe CWK mit axialschubfreiem Peripheralarad

#### Leybold-Heraeus AG an der ILMAC 71

Es war natürlich unmöglich, das gesamte Lieferprogramm von Leybold-Heraeus an der ILMAC zu zeigen. Es konnten nur Schwerpunkte gesetzt werden. Diese lagen auf dem Gebiet der Chemie und Pharmazie, der chemischen Technik und des chemischen Apparatebaus. Folgende Arbeitsbereiche von Leybold-Heraeus sind dafür von besonderer Bedeutung:

##### Allgemeine Vakuumtechnik

Bei den Drehschieberpumpen wurde eine neuentwickelte Baureihe vorgestellt, die sich durch folgende Eigenschaften auszeichnet: extrem ruhiger Lauf, Sicherheitsventil, Ölfilter im Auspuff der Vakuumpumpe.

Leybold-Heraeus baut neben den Drehschieber- die bekannten leistungsfähigen Sperrschieberpumpen, die sich im Einsatz unter extremen Verhältnissen ausgezeichnet bewährt haben. – Für besonders hohe Werte des Saugvermögens ist als Neuentwicklung die Trochoidenvakuumpumpe zu erwähnen.

Wachsende Bedeutung erlangen in der chemischen Technik die Roots-Pumpen. Die Roots-Pumpe kann Dampfstrahler ersetzen, aus-

genommen dann, wenn extreme Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit gestellt werden. In Serie mit Wasserringpumpen geschaltet, können die Wasserringpumpen vielfach auch kleiner ausgewählt werden.

Es ist wichtig, sichere Bauelemente für den Aufbau von Vakuumpumpen zu haben. Leybold-Heraeus bietet z. B. mit den federbalggedichteten Ventilen ein derartiges Bauelement an.

Leybold-Heraeus verfügt ferner über ein lückenloses System von Vakuummeßgeräten für den gesamten technisch erfassbaren Druckbereich.

##### UHV-Technik

Für die Erzeugung von Hochvakuum und Ultravakuum dienen neben den Diffusionspumpen Turbomolekularpumpen. Turbomolekularpumpen sind dafür bekannt, daß sie ein «trockenes» Vakuum liefern. Als erste Turbomolekularpumpe einer neuen Baureihe wurde die Type TMP 350 ausgestellt. Systeme, die im Gebiet <10<sup>-7</sup> Torr regelmäßig eingesetzt werden, müssen natürlich besonders dicht und ausheizbar sein, dafür dienen die CF-Komponenten.

##### Gefriertrocknung

Eine vielseitige Laboranlage wurde mit der Gefriertrocknungsanlage GT2 gezeigt.

Die nächstgrößere Laborapparatur ist die GT3. Die GT3 wird zusammen mit einem Einfrierbad für eine Temperatur von –60°C gebaut. Zu beiden Apparaturen sind verschiedene Gefriertrocknungskammern, Rechen mit Anschlüssen für Ampullen, Komponenten für Spinfreezing, Verschleißmechanik für die getrockneten Vials u. a. erhältlich.

Die Gefriertrocknungsanlage GT6 wird sowohl im Laboratorium als auch für die Pilotproduktion eingesetzt. In ihr sind bereits alle Bauelemente, die größere Gefriertrocknungsapparaturen kennzeichnen, vereint.

##### Molekulardestillation

Für die Trennung besonders empfindlicher Substanzen durch Destillieren z. B. von Vitaminen wird neben der normalen Vakuumdestillation immer mehr die Molekulardestillation verwendet. Eine Molekulardestillationsapparatur, die vor allem im Laboratorium für analytische sowie auch präparative Arbeiten eingesetzt wird, stellt die KDL 1 dar. Sie wird von Leybold-Heraeus als Gesamtanlage, beinhaltend Vakuumpumpstand, Kühlfalle, Destillationsstufe mit Dosiergeäß und Thermostat, geliefert.

Neben der KDL 1 war noch die Molekulardestillationsanlage KDL 4 ausgestellt. Leybold-Heraeus baut Molekulardestillationsanlagen jeder gewünschten Größe.

##### Präparationstechnik

Für die Elektronenmikroskopie müssen die Präparate, damit sie ohne Schaden den energiereichen Elektronenstrahlen ausgesetzt werden können, eine besondere Vorbehandlung erfahren. Die wichtigste Methode ist Gefriertrocknung und anschließendes Bedampfen des Präparates mit Kohle oder Metallen. Hinzu kommen noch Techniken wie das Gefrierätzen und Ionenätzen. Dazu dient die Präparationsanlage EPA 100. Diese ist in Modulbauweise ausgeführt; je nachdem, welche Technik angewendet wird, können die entsprechenden Komponenten geliefert werden. Im Bauprogramm der EPA 100 ist ein Tiefkühlinsatz lieferbar; damit ist es möglich, Gefriertrocknung bei Temperaturen des flüssigen Stickstoffs zu beginnen.

##### Massenspektroskopie

Will man z. B. den Ablauf einer chemischen Reaktion im Gasraum verfolgen, ist es notwendig, die Zusammensetzung und Konzentration der einzelnen Gase kontinuierlich zu erfassen. Dazu dient z. B. das Massenspektrometer Topatron B. Um auch Prozesse bei höherem Druck erfassen zu können, wird zu dem Topatron ein Druckwandler angeboten. Zum selektiven Erfassen diskreter Massen dient der Monitor zum Topatron.

Eine «Sonderausführung» eines Massenspektrometers stellt der Helium-Lecksucher Ultratest dar, da er nur auf die Masse 4, Helium, eingestellt ist.

##### Wärmebehandlung unter Vakuum

Der Glühofen WI 150/150 dient sowohl zum Glühen von Metallen als auch zum Sintern von Keramiken unter Vakuum und Schutzgas. Entsprechend dem verwendeten Heizelement sind Temperaturen von 1600 bis 2500°C erreichbar.

## A Spin Label Study of the Organization and Fluidity of Hydrated Phospholipid Multibilayers—a Model Membrane System\*

By IAN C.P. SMITH

Biochemistry Laboratory, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada (K1A 0R6)

### Abstract

The essential theory of the spin label method is presented and applied to the case of a rigid spin label localized in an oriented phospholipid smectic mesophase (hydrated phospholipid multibilayers). The fatty acid chains of the phospholipids in a model membrane of egg lecithin are shown to make an average angle of  $24^\circ$  with respect to a perpendicular to the bilayer plane. Addition of cholesterol stiffens the bilayers and decreases this angle to  $10^\circ$  at 55% cholesterol. The various requirements of a sterol for this condensing effect are explored, and the thesis is developed that one of the roles of sterols in membranes is to increase organization and rigidity of fatty acid chains, thus decreasing passive permeability and regulating lipid-lipid and lipid-protein interactions. Ions, proteins, anesthetics, antibiotics, and decouplers of oxidative phosphorylation are shown to have profound effects on the structure of lipid bilayers. Some extensions of the technique to real biological membranes are described, and the future for this application is predicted to be excellent.

### Introduction

In 1965 the first paper on the spin label method appeared from the group of Professor H. M. McCONNELL (1). Since then the method and its applications have grown enormously. Several review articles describe the developments up to the present (2-7). I shall outline here application of the technique to the study of oriented multibilayers of phospholipids, a model membrane system. This application was developed at the National Research Council by Drs. H. SCHNEIDER, K. BUTLER, H. DUGAS, J. C. HSIA, and myself, and independently by the research group of Professor O. H. GRIFFITH at the University of Oregon.

### The Electron Spin Resonance Spectra of Free Radicals

In a strong magnetic field the two spin states of an unpaired electron diverge in energy, Figure 1. Qualitatively, these energy states correspond to having the magnetic moment of the electron parallel or antiparallel to the magnetic field. Transitions between these energy levels may be induced by application of electromagnetic radiation of the appropriate energy. The relationship between the magnetic field and the required frequency

of radiation is  $h\nu = g\beta H$ , where  $h$  is PLANCK's constant;  $\nu$  is the frequency;  $g$  is the  $g$ -value for the electron in that particular molecule;  $\beta$  is the Bohr magneton, a fundamental constant for the electron; and  $H$  is the magnitude of the applied magnetic field. In principle any values of  $\nu$  and  $H$  can be chosen. The higher the frequency, the greater is the theoretical sensitivity of the instrument, since the intensity of the transition is determined by the population difference between the two states. The most common conditions are  $\nu = 9 \times 10^9$  Hz,  $H = 3300$  gauss; a few spectrometers operate at  $\nu = 35 \times 10^9$  Hz,  $H = 13,200$  gauss, but they are difficult to use for aqueous samples.

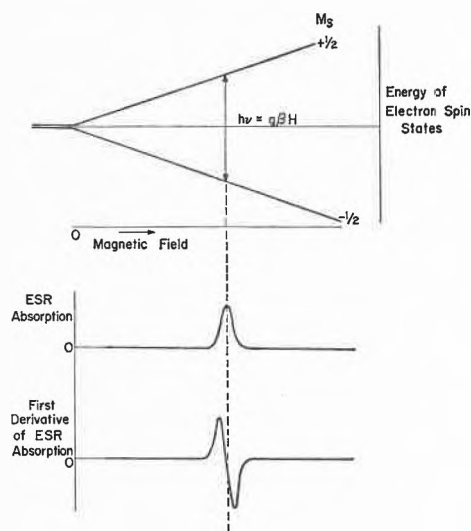


Fig. 1. The ESR experiment for a free electron. The quantum numbers  $\pm 1/2$  designate the value of the electron spin angular momentum in the direction of the applied magnetic field. The magnetic field is swept, while the microwave frequency is held constant. Most instruments present the first derivative of absorption

The ESR spectra become more complex, and consequently more useful, when the unpaired electron can interact with a magnetic nucleus. For example,  $^{14}\text{N}$  has a nuclear spin of one unit. In qualitative terms, the magnetic moment of  $^{14}\text{N}$  can be aligned parallel, antiparallel, or perpendicular to the magnetic moment of the unpaired electron. Thus, each of the two electron

\* A seminar presented at Bern University, Bern, Switzerland, March 25, 1971.



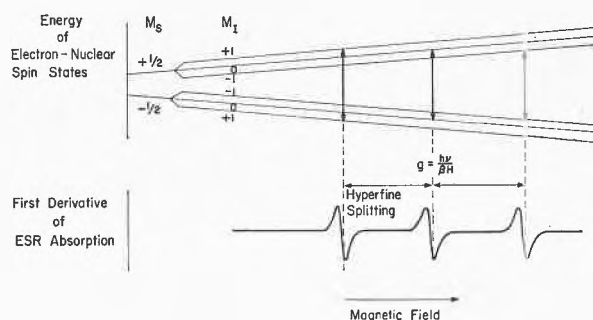
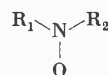


Fig. 2. The ESR experiment for a species containing an unpaired electron and a nucleus of spin 1 ( $^{14}\text{N}$ ). The separations between the resonance lines yield the hyperfine splitting constant

energy levels is split into three, one of which has the same energy it would have in the absence of the interacting nuclear moment. Six ESR transitions are apparently possible. However, only those which result in a change in the polarization of the electron magnetic moment with no change in the polarization of the nuclear moment are readily observable (Figure 2). Thus, within a first order approximation, one would observe three ESR absorptions, whose separations are equal and known as the hyperfine splitting of the nitrogen nucleus. Due to coupling between the spin angular momentum and orbital angular momentum of an unpaired electron in a molecule containing nuclei and other electrons, the  $g$ -value can deviate significantly from the free electron value. The  $g$ -value is obtained from the ESR spectrum by measuring accurately the magnetic field at the center of the spectrum and the microwave frequency ( $g = \frac{h\nu}{\beta H}$ ).

### The Spin Label Method

The object of the spin label method is to make a biological system of interest studiable by ESR spectroscopy. The high sensitivity of ESR spectroscopy to the concentration (presently concentrations of about  $10^{-7}\text{M}$  spins in aqueous solution can be studied) and environment (*vide infra*) of the free radicals make it potentially very powerful in structural studies. The difficulty lies in making the biological system paramagnetic with a minimal disturbance of its structure. This can be done by synthesizing a stable free radical whose chemical structure is very similar to that of some component of the biological molecules. This free radical must then be inserted into the biological system. A vast number of nitroxide spin labels containing the paramagnetic moiety



now have been made and attached covalently or by intermolecular forces to the biological macromolecules (2-7).

### The Electron Spin Resonance Spectra of Nitroxide Spin Labels

If a nitroxide is present in a single crystal (which is magnetically dilute so as to avoid magnetic interactions between nitroxides), its ESR spectrum will depend upon the angles between the magnetic field and the principal axes of the nitroxide moiety (Figure 3). The largest hyperfine splitting is observed when the magnetic field is parallel to the nitrogen  $\pi$ -orbital (the  $z$ -axis). Note that both the hyperfine splitting ( $A$ ) and  $g$ -value are dependent on these angles. At angles between the three principal directions, the spectrum will be somewhere between the three principal spectra shown in Figure 3.

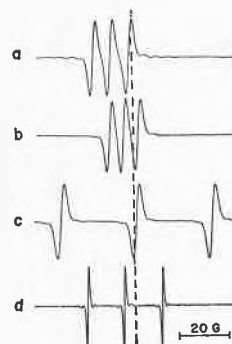


Fig. 3. ESR spectra of di-*t*-butyl nitroxide in a single crystal of tetramethyl-1,3-cyclobutanedione.

a) With the magnetic field along the  $x$ -axis (parallel to the N—O bond). b) Along the  $y$ -axis (perpendicular to the N—O bond and the nitrogen  $\pi$ -orbital). c) Along the  $z$ -axis (parallel to the nitrogen  $\pi$ -orbital). d) Dissolved in di-*t*-butylketone,  $10^{-5}\text{M}$ , room temperature. The dotted line represents a field corresponding to  $g = 2.00036$  (2,2-diphenylpicrylhydrazyl). From reference (3)

If the crystal is dissolved in a solvent of low viscosity, the ESR spectrum will be similar to that of Figure 3 d. The observed hyperfine splitting and  $g$ -value are now the averages of the three principal values. This is because the nitroxide is undergoing rotational reorientation at a rate that is rapid relative to the frequency differences between the transition energies of the various possible ESR spectra ( $\gg |A_{zz} - A_{xx}| \approx 73 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$ ;  $\gg |g_{xx} - g_{zz}| \beta H h^{-1} \approx 29 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$ ). If the rate of rotational reorientation becomes comparable to these frequency differences, however, useful linewidth effects in the ESR spectra become apparent (Figure 4). From the relative heights of the ESR lines in spectra such as Fig. 4A-4C, it is possible to estimate the correlation time for rotational reorientation (1), but this is at best an estimate due to various assumptions involved in the formalism. If the label reorients very slowly, the ESR spectrometer is able to observe an entire ESR spectrum before the label changes in its orientation in space. But, since essentially all orientations are represented in an isotropic medium, the spectrometer will see a different spectrum from every nitroxide in the sample, and the overall spectrum of the solution will be the sum of all

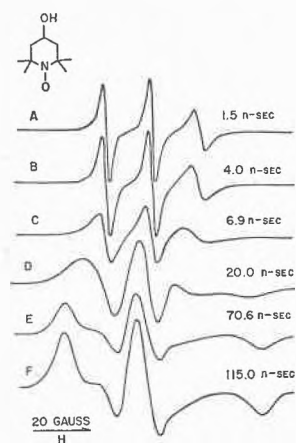


Fig. 4. ESR spectra of a nitroxide in solvents of increasing viscosity. The numbers to the right of the individual spectra are estimates of the times characterizing rotational reorientation (rotational correlation times) in nanoseconds ( $10^{-9}$  sec). From reference (8)

possible spectra. This spectrum will be similar to that of a magnetically-dilute powder of nitroxides, and so is called a powder spectrum. It will be similar to that in Figure 4F, but with even broader lines.

I have described here mostly limiting examples of ESR spectral behaviour. All intermediate cases are of course possible, and some of these will be encountered in the examples considered later. A particularly vexing case is that of partial orientation of a spin label undergoing anisotropic motion about the orientation axis.

#### The Membrane Problem

Biological membranes are composed of neutral lipids (such as cholesterol), phospholipids (such as phosphatidyl choline), and proteins (such as adenosine triphosphatase). The function and location of most of these components remains a mystery. It has recently been demonstrated by X-ray diffraction (9) that much of the lipid in some membranes exists in a bilayer structure, such as one of the bilayers shown in Figure 5.

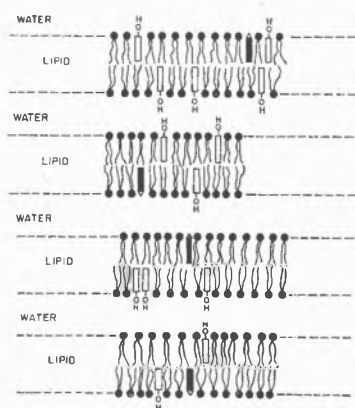


Fig. 5. Schematic of hydrated phospholipid multibilayers. The existence of such structures has been demonstrated recently by X-ray diffraction studies (10,11). The rectangle with attached  $-OH$  is a schematic representation of cholesterol. The black pencil represents a probe molecule (spin label). Figure courtesy of Dr. H. SCHNEIDER

#### LIPID SPIN LABELS

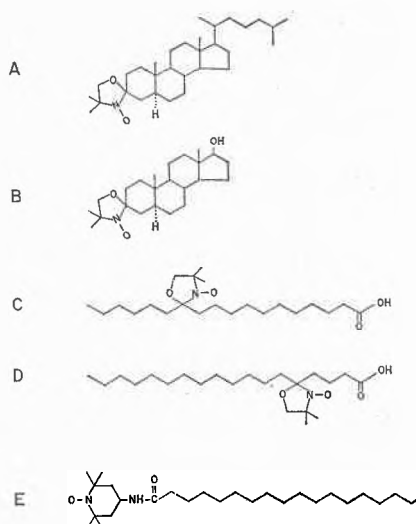


Fig. 6. Lipid spin labels used to study the organization and fluidity of phospholipid multibilayers (12). References are to papers describing syntheses of these labels. A. 3-spiro[2'-(N-oxy-4',4'-dimethyl-oxazolidine)] cholesterol (13.) B. 3-spiro[2'-(N-oxy-4',4'-dimethyl-oxazolidine)]-17 $\beta$ -hydroxy-androstane (14). C. 12-spiro[2'-(N-oxy-4',4'-dimethyl-oxazolidine)] stearic acid (15). D. 5-spiro[2'-(N-oxy-4',4'-dimethyl-oxazolidine)] stearic acid (16). E. 4-stearamide-1-oxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine (17)

We have undertaken studies of hydrated phospholipid multibilayers, whose structure has recently been shown to be similar to that of Figure 5 (10, 11) in order to explore systematically the roles and interactions of various membrane components, and the influence of various membrane-active substances on the organization and mobility of the phospholipids.

The multibilayers are formed by evaporation of lipid mixtures into the flat sides of a standard ESR aqueous sample cell. Lipid spin labels at low concentration are incorporated into the lipid mixture before evaporation. Some of the lipid labels we have used are shown in Figure 6. It can be seen that some of them (A, B, and E) should be useful for exploring the polar head group region of bilayer structure, while the others (C, D) penetrate to various degrees into the lipid interior. After evaporation of the organic solvent, and pumping under hard vacuum to remove all traces of solvent, the films are hydrated by filling the cell with aqueous salt solutions. Under these conditions ESR spectra can only be taken with the external magnetic field parallel or perpendicular to the plane of the multibilayer film (using a conventional rectangular ESR cavity). If the aqueous solution is drained off after equilibration, the films can be examined at all angles.

Some types of spectral behaviour to be expected from phospholipid multibilayer films are summarized in Figure 7. Here we shall use the cholesterol spin label (CSL); it has the particular advantage that the nitroxide moiety is firmly attached to the steroid nucleus, and

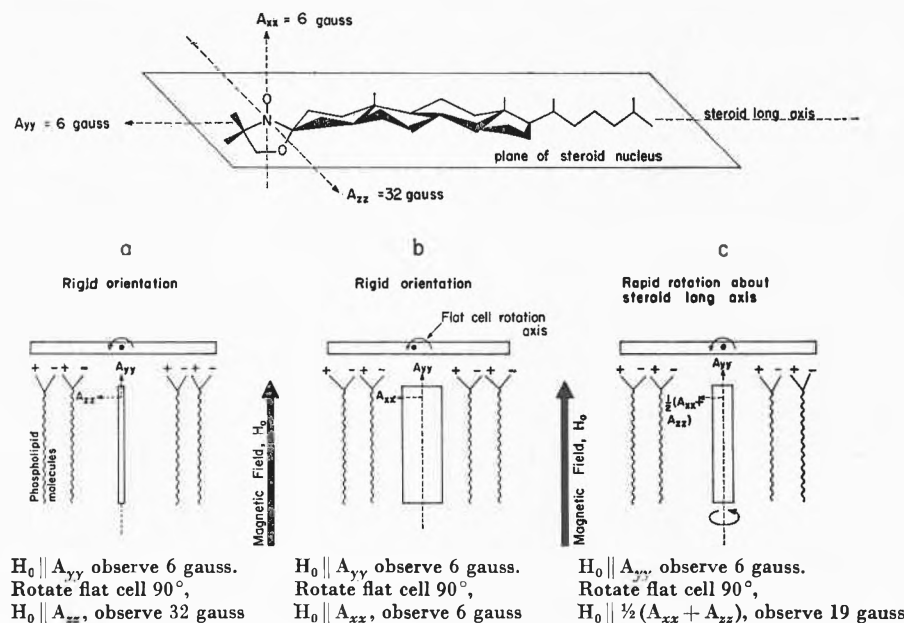


Fig. 7. Schematic representation of possible orientations and corresponding ESR hyperfine splittings of the cholestane spin label in multilayer films. In (a), (b) and (c) the steroid backbone is represented as a plane. In (c) the narrower plane indicates that rapid rotation about the steroid axis averages the hyperfine splittings along the  $x$ - and  $z$ -axis

cannot undergo any motion relative to the steroid. Thus, the ESR spectra of CSL are indicative of the motion of the entire steroid nucleus. The hydrophilic nitroxide in all likelihood is located in the polar head group region of the films, and so explores organization to a depth of approximately 15 Å.

If the spin label were able to tumble freely and rapidly in the films, the ESR spectra would be independent of the angle between the film and the magnetic field. The relative widths of the hyperfine lines would be indicative of the rate of tumbling e.g. Figure 4B. If it were re-orienting very slowly, the spectra would be angular-independent, and similar to Figure 4F—a powder spectrum.

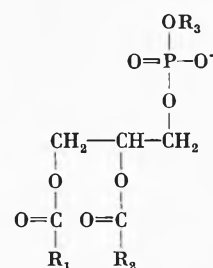
Suppose, however, that the long axis of CSL is arranged parallel to the long axis of the phospholipids in a well organized bilayer, and that no motion of the spin label is possible (Figure 7a,b). In this case the steroid plane can still have any angle with respect to rotation about the steroid long axis, since the lipids have essentially cylindrical symmetry. If we were to look perpendicular to the plane of the film, i.e. along the steroid long axis, we would observe only the  $yy$  component of the hyperfine and  $g$ -tensors. Thus, we would see an ESR spectrum of three narrow lines separated by 6 gauss. If we looked parallel to the film plane, i.e. perpendicular to the steroid long axis, we would observe some nitroxides with the magnetic field along the  $x$ -direction (6 gauss splitting) some with it along the  $z$ -direction (32 gauss splitting) and some with it at any intermediate angle (any splitting between 6 and 32 gauss). Thus we would expect an envelope of all spectra with splittings between 6 and 32 gauss, and  $g$ -values between 2.0089 and 2.0027. This would be somewhat similar to a powder spectrum, but less asymmetric (see the section on egg lecithin).

Another interesting case is if CSL is in a situation similar to that just described, but rotating rapidly about the steroid long axis. In the direction perpendicular to the plane of the film we should still see a spectrum of three narrow lines separated by 6 gauss. The rapid rotation will average out the difference between the  $x$  and  $z$  direction, and therefore when we apply the magnetic field parallel to the plane of the film, we should observe three narrow lines separated by the average of 6 and 32 gauss, 19 gauss. If the rate of rotation is comparable to the frequency equivalent of the difference between 6 and 32 gauss ( $\approx 73 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$ ), the lines will be separated by approximately 19 gauss, but will be of different widths. The relative widths will enable calculation of the effective rotational reorientation rate about the steroid long axis.

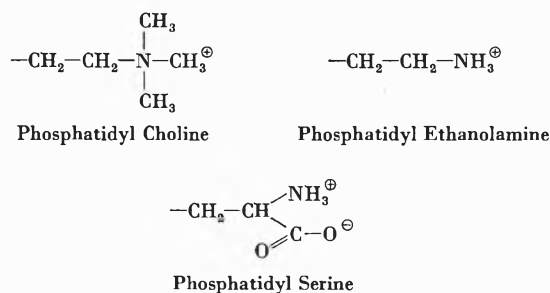
If the long axis of CSL is not perfectly oriented perpendicular to the plane of the film, then the ESR spectra with the magnetic field parallel and perpendicular to the plane of the film will be more complex than above. I shall discuss several examples of this with egg lecithin and the phospholipids from ox brain.

### Phospholipids

The molecular composition of phospholipids can be described generally by the formula



Usually  $R_1$  and  $R_2$  are long hydrocarbon chains, often containing some double bonds.  $R_3$  may be one of



or one of a series of more complex groups. The phosphatidyl choline group of phospholipids are commonly referred to as lecithins, e.g. if  $R_1$  and  $R_2$  contained fifteen saturated carbon atoms, and  $R_3$  were choline, we would have dipalmitoyl lecithin. I shall concentrate mainly on data obtained for various lecithins and for the more complex lipids from ox brain (which contain lecithins, neutral lipids such as cholesterol, acidic lipids such as phosphatidyl serine, cardiolipin, and sulfatides).

#### Egg Lecithin

The lecithin obtained from egg yolk contains a variety of  $R_1$  and  $R_2$ , but in general  $R_1$  is saturated and  $R_2$  unsaturated. The chain lengths are from 13 to 17 for  $R_1$ , and 17 for  $R_2$  with one double bond (between positions 9 and 10 of the oleic acid) or two double bonds (between 9 and 10, and 12 and 13).

When dry films are prepared from pure egg lecithin containing CSL we obtain the ESR spectra shown in Figure 8a (18). The hyperfine splitting and line shapes are independent of the direction of the applied magnetic field. The splitting of 15.7 gauss is indicative of a nitroxide undergoing isotropic rotational diffusion. The relative heights of the three hyperfine lines indicate that this motion is characterized by a correlation time of  $1 \times 10^{-8}$  sec. (1). But this is a solid unhydrated film! Thus we have a demonstration of the phenomenon of microscopic viscosity—although the film looks like a powder, it is liquid as far as the immediate environment of CSL is concerned.

Hydration of the above film with aqueous salt solution results in the spectrum shown in Figure 8b. A large difference in the hyperfine splittings in the parallel (magnetic field parallel to the plane of the film) and perpendicular directions is manifest (17 gauss and 10 gauss, respectively). From the discussion of the previous section and Figure 7, it is clear that the CSL is oriented with its long steroid axis approximately perpendicular to the plane of the film, and that CSL is undergoing rapid rotational reorientation about the long steroid axis at a rate of approximately  $10^8$  sec $^{-1}$ . By implication the phospholipid molecules must be arranged with their fatty acid chains approximately parallel to one another and perpendicular to the plane of

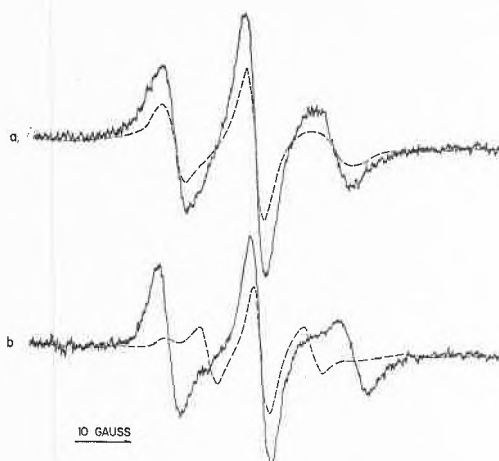


Fig. 8. ESR spectra of CSL in cholesterol-free films of egg lecithin. The solid and dashed spectra were taken with the magnetic field parallel and perpendicular to the plane of the film, respectively. a) dry film b) sample responsible for a) but hydrated with aqueous salt solution. Spectra from (18)

the film. Thus, hydration of the egg lecithin film has induced a liquid crystalline state of the type represented in Figure 5. The presence of the first broad line at low field in Figure 8b (dashed spectrum), indicates that the ordering is not perfect—for in the ideal case only three narrow lines separated by about 6 gauss would be observed.

If cholesterol is present in the egg lecithin films the spectral behaviour is different. With a dry film, a considerable degree of spectral anisotropy is observed, Figure 9a. The separation between the hyperfine extrema in the solid line spectrum (magnetic field parallel to film) is approximately 64 gauss—the line shapes and hyperfine separation are those expected for random distribution of the hyperfine tensor components  $A_{xx}$  (6 gauss) and  $A_{zz}$  (32 gauss) around a perpendicular to the plane of the film (see Figure 7). In the perpendicular direction, dashed spectrum Figure 9a, we have three much narrower hyperfine lines separated by approximately 7 gauss. This spectral behaviour corresponds to that expected for approximate orientation of the CSL long axis perpendicular to the plane of the film, with no motion about the long axis of CSL—that is CSL has a random distribution of orientations about the long axis, but a definite ordering of the long axis.

Hydration of the cholesterol-containing egg lecithin film causes a dramatic change in the ESR spectra of the included CSL (Figure 9b). In the parallel direction (solid lines) the hyperfine lines are narrower and separated by only about 19 gauss—what we expect if rotational diffusion of CSL about its long axis averages the 6 and 32 gauss hyperfine splittings. The relative heights of the hyperfine lines indicate that this rotational diffusion takes place at a rate of about  $10^8$  sec $^{-1}$ . In the perpendicular direction we observe three narrow hyperfine lines separated by about 6 gauss, corresponding to almost perfect orientation of the CSL long axis perpendicular to the plane of the egg lecithin multibilayer film.

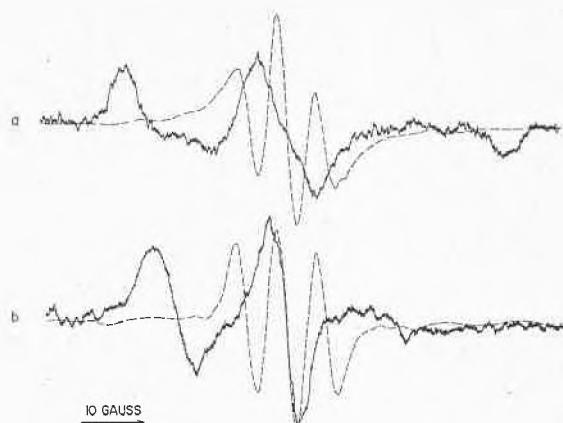


Fig. 9. ESR spectra of CSL in cholesterol-containing films of egg lecithin, 66 mole percent cholesterol. The solid and dashed spectra were taken with the magnetic field parallel and perpendicular to the plane of the film, respectively. a) dry film b) sample responsible for a) but hydrated with aqueous salt solution. Spectra from (18)

From the above experiments it is obvious that cholesterol has a very great effect on the microscopic viscosity of an egg lecithin film—large amounts of cholesterol causing a stiffening of the hydrocarbon chains. This is consistent with the results of surface pressure (19) and NMR data (20). Cholesterol also serves to induce a high degree of order into the lecithin film, with the long axes of the hydrocarbon chains approximately parallel. Hydration induces a high degree of order in dry cholesterol-free egg lecithin films, with a spacing between the hydrocarbon chains sufficiently large to allow rotation of CSL about its long axis. Hydration of the highly-ordered cholesterol-containing lecithin films also causes a rearrangement of intermolecular spacing such that rotation about the CSL long axis can take place.

#### The Role of Cholesterol

The effects of steadily increasing amounts of cholesterol on hydrated egg lecithin films are shown in Figure 10. Up to 55 mole percent cholesterol the difference between the parallel and perpendicular splittings increases, and the asymmetry of the hyperfine lines in the parallel direction increases. This indicates an increasing degree of orientation of the CSL long axis perpendicular to the plane of the film, and a decreasing rate of rotation about the CSL long axis—the films are increasingly ordered and stiff. Above 55 mole percent cholesterol the degree of order begins to drop, and is very low for a film of pure cholesterol.

The ordering effect of cholesterol on egg lecithin films can be quantitated in terms of the behaviour shown in Figure 11. The long axes of the phospholipids are considered to be roughly parallel, and making an angle  $\theta'$ , with a perpendicular to the plane of the film. Due to the symmetry of the system this is equivalent to distributing the phospholipid (and CSL) long axes around the edge of a cone containing the angle  $2\theta'$ . With increasing

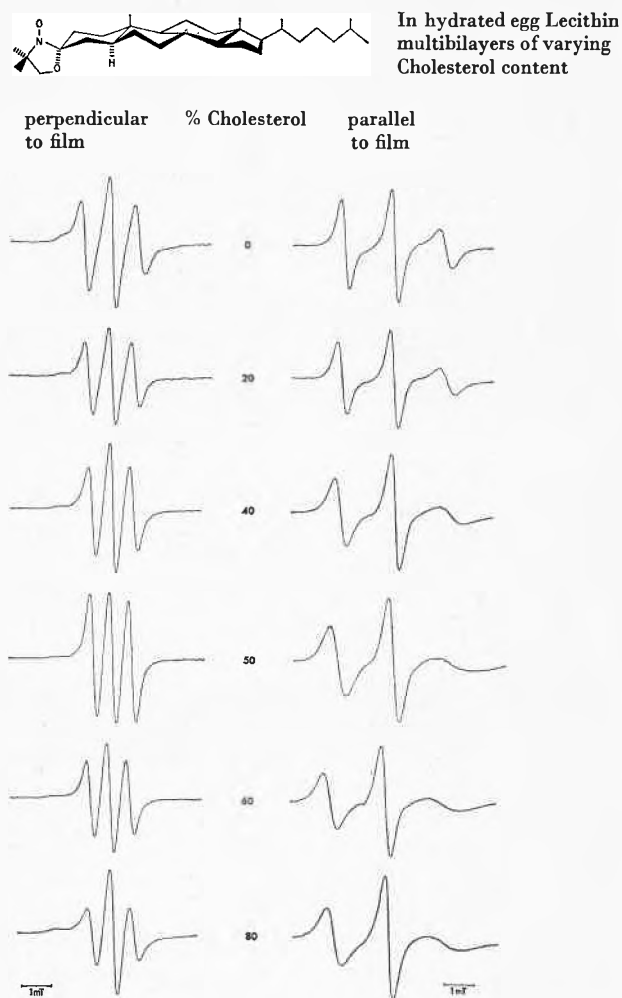


Fig. 10. ESR spectra of CSL in hydrated films of egg lecithin containing increasing amounts of cholesterol. Spectra from (21)

cholesterol the effective cone angle decreases. An approximate treatment of this model is given in (22), and a more rigorous description in (21). The simulated spectra for this model system are shown in Figure 12. The most striking aspect of the system is that up to a tilt angle of  $40^\circ$  the ESR spectra are made up to three relatively narrow lines from which a hyperfine splitting can be measured. In the experimental data (Figure 10) the spectra for the magnetic field perpendicular to the cone axis are more complex than those shown for the simple model (Figure 12). This is due to an intermediate rotational diffusion rate of CSL about its long axis, which can be easily included in the simulation programme if desired. The derived angle of deviation from perpendicularity,  $\theta'$ , as a function of added cholesterol is shown in Figure 13. The degree of order increases with increasing cholesterol up to 55 mole percent cholesterol; the deviation angle varying from  $24^\circ$  in the absence of cholesterol to only  $10^\circ$  at 55%. Above this concentration the degree of order drops, becoming very low in a pure cholesterol film. This may be due to appearance of

a second phase, presumably cholesterol, in which the spin label is poorly oriented.

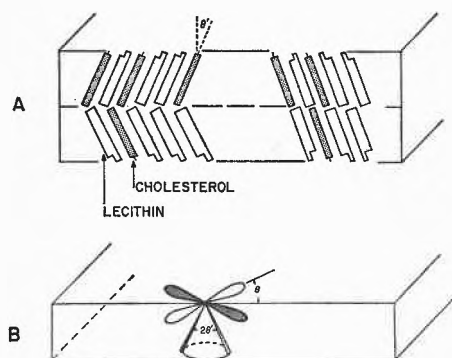


Fig. 11. a) Schematic representation of cholesterol and lecithin in the model multibilayer system. The long axes of the phospholipids, cholesterol, and CSL make an angle  $\theta'$  with a perpendicular to the plane of the film. Increasing order results in a decreasing  $\theta'$ . b) The cone defined by the long axes of the phospholipids, cholesterol, and CSL. The dumbbell-shaped moiety is the p-orbital of the nitroxide nitrogen in two orientations around the cone (solid and open dumbbells). Figure from (22)

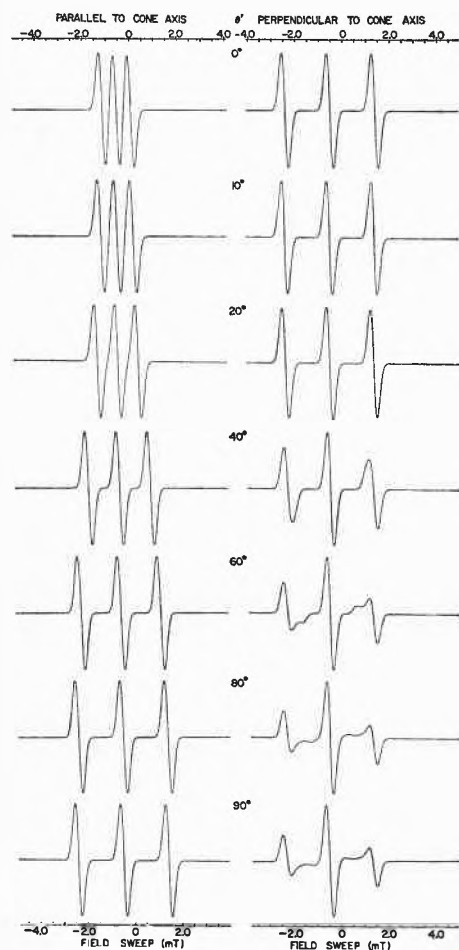


Fig. 12. Computer simulated ESR spectra for the cone model of Figure 11. The spectra on the left are for the magnetic field parallel to the cone axis, those on the right for the field perpendicular to the cone axis. The magnetic field is expressed in the new international units of milli Teslas—one Tesla being equal to 10000 gauss. Figure from (21)

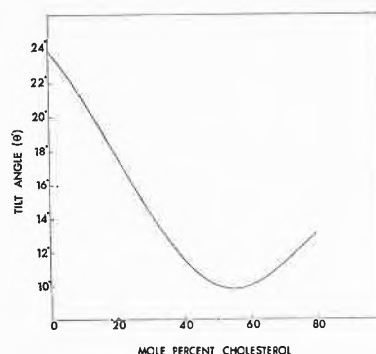


Fig. 13. Variation of the derived angle  $\theta'$ , describing deviation from ideal orientation, as a function of cholesterol concentration in egg lecithin films, from (21)

Similar behaviour has been observed on addition of cholesterol to films of dipalmitoyl lecithin (22). In this case the best degree of order is achieved at approximately 50% cholesterol, and the angle of deviation,  $0^\circ$ , is even less than that obtained with egg lecithin. This demonstrates that the double bonds in the hydrocarbon side chain of egg lecithin place an upper limit on the degree of order that can be achieved; in dipalmitoyl lecithin the saturated hydrocarbon chains have less difficulty in ordering themselves.

Using spin-labelled fatty acids in which the nitroxide is located at various positions along the fatty acid chain, the depth of the cholesterol condensing effect can be estimated. Spin labels C and D of Figure 6 were used, and their ESR spectra compared with those of CSL (23). The analysis of the spectra is more complex than that described previously, since the methylene groups of the fatty acids have a high degree of mobility. Thus, what one measures is the amplitude of the anisotropic motion of the nitroxide group. This may be expressed as an angle, but it is more related to the available space for anisotropic motion in a direction perpendicular to the fatty acid chains. With such an approach the cholesterol condensing effect is found to propagate as far as the 12 position of the fatty acid chains. In fact, the relative change in orientation caused by addition of cholesterol is greatest for the spin label with the nitroxide at the 12 position. This is because in the absence of cholesterol the degree of mobility of the hydrocarbon methylene groups increases from the head group to the terminal methyl group.

This remarkable influence of cholesterol on the degree of order in phospholipid multibilayer films led us to study the structural requirements of the sterol (24). In this study the lipids from the white matter of ox brain were used to form the multibilayers. This is because these lipids will not form ordered films in the absence of cholesterol, but form perfectly ordered films with 33 mole percent cholesterol, Figure 14. The molecular formulae of cholesterol and some derivatives are shown in Figure 15. Cholestanol, which differs from cholesterol

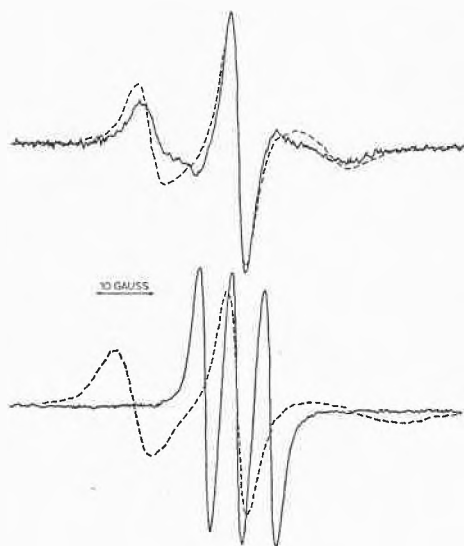
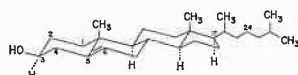


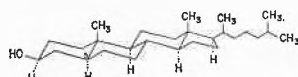
Fig. 14. ESR spectra of hydrated films of ox brain lipids in the absence (upper figure) and presence (lower figure, 33%) of cholesterol. The dashed and solid spectra are with the magnetic field parallel and perpendicular to the plane of the film. The ESR spectra of the upper figure are indicative of rapid almost isotropic, rotational reorientation of CSL. Spectra from (24)

only in being saturated at the 5-6 bond, induces order in films as well as cholesterol—thus, the 5-6 double bond is not essential. Coprostanol, which has the opposite configuration from cholesterol at the 5-position, is incapable of inducing order. Thus, a planar steroid nucleus is essential. Varying the methyl groups or double bonds in the steroid skeleton has little effect on ordering ability. Removal of the hydrocarbon chain at position 17 reduces the order-inducing ability somewhat. Cholestane induces no order, cholestan-3-one induces a slight degree of order. Inversion of the attachment of the 3-OH group, from  $\beta$  to  $\alpha$ , removes ordering ability. Thus the hydroxyl group at position 3 is absolutely essential for ordering ability.  $\beta$ -Sitosterol, the 24-ethyl derivative of cholesterol commonly found in plants, was as effective as cholesterol. In fact cholesterol ordered plant lipids as well as did the naturally-occurring  $\beta$ -sitosterol.

5-CHOLESTEN-3 $\beta$ -OL (CHOLESTEROL)



5 $\alpha$ -CHOLESTAN-3 $\beta$ -OL (CHOLESTANOL)



5 $\beta$ -CHOLESTAN-3 $\beta$ -OL (COPROSTANOL)

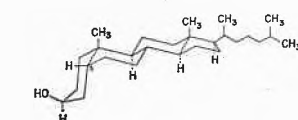


Fig. 15. Structural formulae of cholesterol, cholestanol, and coprostanol. Figure courtesy of Dr. H. SCHNEIDER

The effects of the various sterols in ordering the lipids from human erythrocyte ghosts were essentially the same as for the ox brain lipids. An excellent correlation exists between steroids which produce order in the lipid system and those which support mycoplasma growth (25), or alter some permeability properties of human erythrocytes (26). Thus, it appears that the ordering and stiffening effect of cholesterol on phospholipids is a general phenomenon. It seems probable therefore that at least one of the roles of cholesterol and related sterols in membranes is to regulate the spatial organization of the lipid components and their fluidities. The condensing effect tends to increase bilayer thickness and hence could regulate protein-lipid interactions. The increased bilayer dimension and decreased fluidity should result in a general decrease in permeability. Thus the passive permeability properties of a particular membrane could be determined by the steroid and lipid content, whereas some of the more delicate selective permeabilities are no doubt regulated by specific proteins or enzymes. These specific systems could be regulated secondarily by protein-lipid interactions, via the condensing effect of membrane steroid.

#### *Ion Effects on Phospholipid Organization*

The lipids from ox brain have a net negative charge. This suggests that the organization of the head group region should be sensitive to the cations in the solution bathing the phospholipid bilayers. In Figure 16 we have the ESR spectra of CSL in films of ox brain lipids hydrated with 5 and 50 mM NaCl. With no salts present, the spectra look similar to those of Figure 14 (upper figure). Addition of 5 mM NaCl produces some spectral anisotropy, but 50 mM is much more effective.

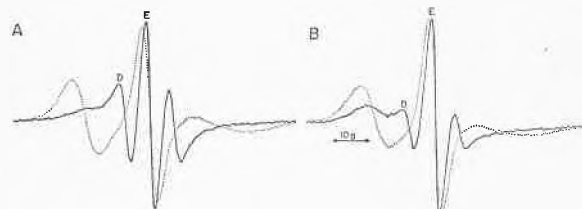


Fig. 16. ESR spectra of CSL in films of ox brain lipid (containing cholesterol). The solid and dotted spectra are with the film perpendicular and parallel to the magnetic field, respectively. A. Hydrated with 50 mM NaCl, B. Hydrated with 5 mM NaCl. Spectra from (27)

The ESR spectra of ox brain lipid films cannot be analyzed in terms of a simple cone model—they are better approximated by a distribution of cone angles, with a variable distribution width. A convenient spectral parameter however, is the ratio of peaks *D* and *E* in the spectra taken with the magnetic field perpendicular to the lipid film (Figure 16). For perfect order this ratio approaches one; for complete disorder it approaches



zero. Thus, in Figure 17, we plot this ratio versus concentration of various salts used to hydrate the films (27). It is obvious that the salt-induced order is dependent on the charge and concentration of the cation. Anions were found to have no differential effect. The effectiveness of cations in producing order increases as  $\text{Na}^+ = \text{K}^+ = \text{Li}^+ < \text{Mg}^{2+} = \text{Ca}^{2+} < \text{La}^{3+} < \text{Th}^{4+}$ . The phenomenon is not simply related to osmolarity, since equiosmolar solutions of  $\text{LiCl}$  and  $\text{CaCl}_2$  have greatly different ESR spectral anisotropies.

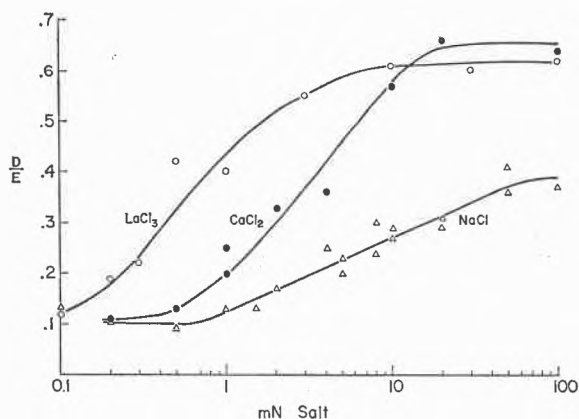


Fig. 17. Dependence of the order parameter  $D/E$  on the concentration of salts bathing the phospholipid film. A ratio of 1.0 would indicate perfect alignment in the film. Figure from (27)

Films of egg lecithin have no net charge at the pH of these experiments; they showed no sensitivity to the nature of the cations in the solution. Addition of dicetyl phosphate or phosphatidic acid to the films confers on them a net negative charge. Films of lecithin and phosphatidic acid (10% of total phospholipid) containing the sterol spin label *B* (Figure 6), with and without cholesterol, have been shown to respond to  $\text{Ca}^{++}$  ions in the same way as brain lipid films (23). The ordering effect of  $\text{Ca}^{++}$  could also be observed in lecithin-phosphatidic acid and brain lipid films when spin label *D* (Figure 6) was used, but only a slight response by label *C* was noted (23). Thus, in contrast to the condensing effect of cholesterol, the ion effect has its greatest magnitude near the head groups of the phospholipids.

The importance of charge balance on the bilayer surface for lipid organization has also been demonstrated by observing the ESR spectra of the androstanol spin label (*B* in Figure 6) in films of egg lecithin-phosphatidic acid and phosphatidyl ethanolamine as a function of pH of the hydrating solution (23). The data from the spectroscopic titration of phosphatidyl ethanolamine are shown in Figure 18. The degree of order is a maximum between pH 3 and 7, and falls off rapidly with extreme pH.

The influence of cations on the degree of organization of brain lipid films can be interpreted as a charge neutralization. In the absence of added salt, the negatively charged head groups of the brain lipids will repel one another, causing expansion of the film. Increasing cation

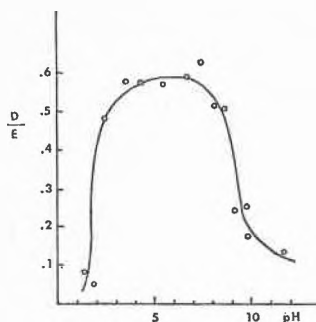


Fig. 18. Dependence of the order parameter  $D/E$  for the androstanol spin label (*B* of Figure 6) on the pH of solutions hydrating films of phosphatidylethanolamine (23)

concentration and charge should provide increasingly effective neutralization of the repulsive forces, and hence allow the head groups to come closer together and form a more organized structure. This contraction of the lipid-lipid distance will result in an increase in the width of the bilayer, and hence could be very significant in a biological membrane.

#### Lipid-protein Interactions

Biological membranes contain large quantities of protein. Some of the proteins have been found to have specific enzymic activities, such as adenosine triphosphatase; for many others no particular role has been found. There seems to be little doubt however that proteins play both structural and functional roles in membranes. It has been demonstrated by the spin label technique that some membrane protein conformations are independent of the presence of lipid, while others are not (28). Recently, recombination of spin-labelled lipids and proteins from human erythrocyte ghosts has demonstrated large conformational changes on complex formation (29). The nature of the assembled lipid-protein complexes in the membrane remains a mystery, however. The membrane structure theories of ROBERTSON (30) and GREEN (31) take entirely opposite points of view. The spin-labelled multibilayer technique seems promising in this respect, because it probes the immediate environments of the phospholipids or proteins in the complex.

For the protein study we have used the ox brain lipid system. These lipids, among which is cholesterol, form ordered multibilayers in solutions of ionic strength 0.01. In distilled water, however, no organization is manifest, and the films are very unstable. Figure 19 shows the effects of hydrating lipid films with protein or polypeptide solutions in distilled water (32). With lysine-phenylalanine copolymer at pH 5.6 no order is manifest in the ESR spectra. They remain the spectra due to CSL rotating slowly ( $\approx 10^8 \text{ sec}^{-1}$ ) in an almost isotropic fashion. Addition of RNase A at pH 2.6 results in spectra due to an almost perfectly organized film. Oxidized RNase A, which has the four disulfide bonds

broken and oxidized, is equally effective in producing order. At pH 7.6 RNase A induces some order, but not to the degree found at pH 2.6. The two latter results suggest that the protein is most effective at ordering the films when it is in a disrupted state (the pH range for optimum activity of RNase A is 5 to 7; it is inactive at pH 2.6).

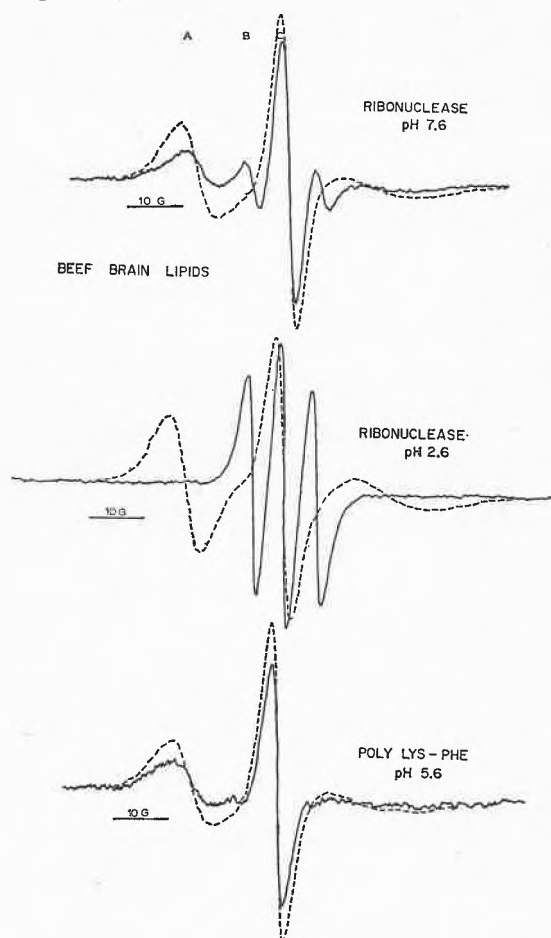


Fig. 19. ESR spectra of CSL in ox brain lipid films in the presence of proteins (10 mg/ml in solution). The solid and dotted spectra are with the magnetic field perpendicular and parallel to the plane of the film, respectively. Spectra from (32)

Another interesting result is that a film of ox brain lipids equilibrated with salt solution to give almost perfect spectral anisotropy loses all order when exposed to a similar solution containing 1 mg/ml of lysine-phenylalanine copolymer. Thus, proteins can also cause a large decrease in the order of the films. In this case it is very likely the presence of large  $(Phe)_n$  regions in the copolymer that induce disorder, since polylysine normally has an ordering effect. Low angle X-ray diffraction studies on such disordered films, and on those with a high degree of order, indicate that under both conditions the lamellar structure is intact (45). Thus, the ordering and disordering effects of proteins are definitely due to changes in alignment and mobilities of the phospholipids within the bilayers.

A detailed study of many proteins has shown that the ordering effect depends on absolute and relative numbers of positive and negative charges on the protein, the number of hydrophobic amino acids, and the overall size of the protein. In general the extended (reversibly denatured) conformation of the protein is more effective at inducing order. The proteins are inseparable from the lipids in the complex by normal techniques, and the films are extremely difficult to remove from the quartz cell. This demonstrates the very favorable energies of interaction for the lipid-protein complexes.

#### *The Influence of Anesthetics and Antibiotics*

Having found such an organized structure in phospholipid multibilayers, one immediately wonders if membrane-active agents exert their effects by structural perturbations. We have studied a large number of such agents, and I shall describe the results for a few representative cases.

General anesthetics, such as chloroform (33) and butane (32) decrease the organization of lecithin or brain lipid films at very low concentrations. Local anesthetics, such as procaine and tetracaine, improve order at low concentration and decrease order at high concentrations (32). Figure 20 illustrates the ordering effect, and its reversibility. The spectra are taken with the magnetic field perpendicular to the plane of the film; for perfect order we expect three narrow lines separated by 6 gauss. In the absence of procaine the degree of order is very low, and we observe essentially a powder spectrum. Addition of 0.1M procaine (which is used clinically in 1 to 20% solutions) results in the appearance of a 6 gauss splitting, but the induced order is not perfect since we still have a rather large spectral contribution 20 gauss to low field of the central hyperfine line. Pumping in buffer containing no anesthetic washes away the procaine and results in a reversal of the ordering effect.

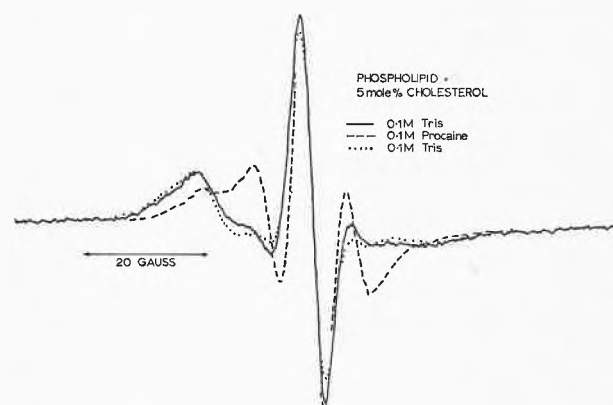


Fig. 20. ESR spectra of CSL in a hydrated film of ox brain lipids containing 5% cholesterol. The magnetic field is perpendicular to the film. The solid, dashed, and dotted spectra show the film before equilibration with procaine, in the presence of procaine, and after washing off the procaine with buffer (32)

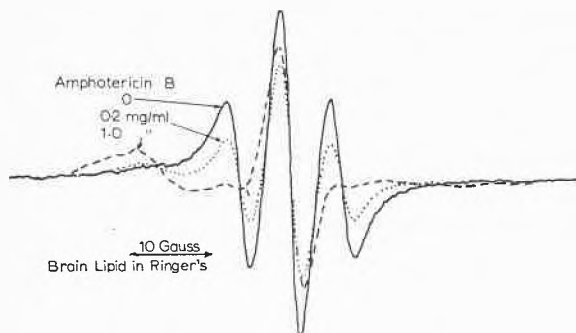


Fig. 21. Influence of the antibiotic amphotericin B on the ESR spectra of CSL in a hydrated film of ox brain lipids. The spectra are taken with the magnetic field perpendicular to the plane of the lipid film (32)

Antibiotics such as amphotericin B, nystatin, filipin, and myprozine all produced detectable changes in the ESR spectra of CSL in phospholipid multibilayers (33). Figure 21 shows the influence of amphotericin B on brain lipid containing cholesterol (32). In this case the ESR spectrum in the absence of antibiotic has the three lines separated by approximately 6 gauss that we attribute to a high degree of order. Addition of a solution containing 0.2 mg/ml of amphotericin B causes a decrease in the amplitude of the line 6 gauss to low field of the spectral center, and an increase in the component at 20 gauss to low field. Increasing amphotericin concentration magnifies this effect, 1.0 mg/ml (0.001 M) producing a powder spectrum. Thus, at a concentration which is similar to those used in practice (L.D.<sub>50</sub> for mice is 280 mg/kg) amphotericin B can have a catastrophic effect on the organization of phospholipids in bilayers.

We have demonstrated that in some cases anesthetics and antibiotics can affect the degree of order of lipids in bilayers. The effects depend on the nature of the lipid and on the amount of cholesterol present. In other cases, however, we have found no effects whatsoever under pharmacological conditions. In theories of the mechanisms of these agents, the possible disruption of lipid organization must be taken into account. On the other hand, it is likely that many highly specific agents operate on specific proteins, or specific protein-lipid interactions.

#### *The Effects of Decouplers of Oxidative Phosphorylation*

Compounds which cause uncoupling of the complex chain of reactions involved in the process of oxidative phosphorylation have been shown to have very great effects on the electrical conductance of artificial bilayer membranes (34–37). It has been suggested that the uncoupler, which is usually a weak organic acid, carries current across the membrane in its anionic form or in a negatively-charged complex (36,38). We have investigated the influence of some of these compounds on the organization of phospholipid multibilayers (39).

In Figure 22A we see the ESR spectrum of CSL in a film of egg lecithin containing 33 mole percent choleste-

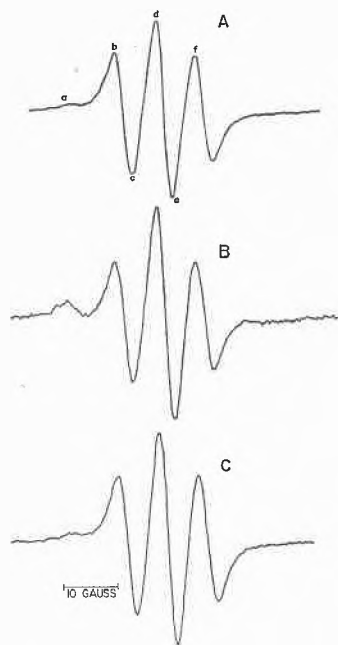


Fig. 22. ESR spectra of CSL in hydrated egg lecithin—cholesterol (33 mole percent) films A. pH 4.0 in absence of DNP, B. pH 4.0 in presence of  $2 \times 10^{-5}$  M DNP, C. pH 4.0 after removal of DNP. Spectra from (39)

rol, hydrated at pH 4.0. Equilibration for 30 minutes with the same buffer containing  $2 \times 10^{-5}$  M dinitrophenol (DNP) led to Figure 22B. In this case the separations between the three sharp central lines are only slightly greater than in 22A, but there is now a large component 20 gauss to low field of the spectral center. The essential constancy of the principal splitting indicates that most of the spin labels (and lipids) are unaffected by the DNP—the large component at low field indicates that a small fraction of the spin labels (and lipids) have been greatly affected. Thus, DNP at pH 4.0 causes a large local structural change in the lecithin multibilayers—a change from a highly-ordered to a highly-disordered state. The disruptive effect was a maximum at pH 4.0, the  $pK$  of DNP. Similar disruptive effects were observed with DNP and ox brain lipids, and with the decouplers dicoumarol and pentachlorophenol.

The spin label reporter group has demonstrated that under the influence of compounds which cause large increases in electrical conductivity, large local changes in the state of organization of phospholipids in bilayers occur. These perturbed regions could have altered permeability for a variety of compounds, and hence could lead to a severe imbalance across a biological membrane. Such phenomena must be considered when constructing models for the mode of action of the decouplers.

#### *Viable Biological Systems*

I could not close and leave the impression that studies on such model systems will answer all the questions about phospholipid organization in biological mem-

branes. On the contrary, the many interactions we have seen in the multilayer system have merely laid the groundwork for studies on more complex systems. One must really understand the isolated components before he has much hope of understanding the natural "Gemisch". In our laboratory, and in several others, people are inserting spin labels into biological membranes and attempting to explain the resulting ESR spectra. One simple approach is to intercalate lipid spin labels into the lipid region of the membranes—such as labels B–E of Figure 6 into red blood cell membranes (40, 41). We have been using this technique to study the organization of lipids in defective red blood cells such as spherocytes and sickle cells (41). Another approach is to introduce the spin label biosynthetically. This has been achieved in *Neurospora crassa* (42), *Mycoplasma laidlawii* (43), and the microsomal fraction from guinea pig liver (44). In each of these label C of Figure 6 was used and was shown to have been incorporated covalently into phospholipid.

Thus, the spin label technique, which has provided so much fundamental information about the organization and fluidity of phospholipid multilayers in model systems, should now provide the same sort of information on the more complex biological membranes. The path will be difficult, and contains various potential pitfalls, but I feel that within the next several years the spin label technique will make a substantial contribution to our understanding of membrane structure and function.

### Acknowledgment

It is a pleasure to acknowledge the kind invitations of Professors P. ZÄHLER and G. SEMENZA to present this lecture in Switzerland.

### References

- (1) T. J. STONE, T. BUCKMAN, P. L. NORDIO, and H. M. McCONNELL, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 54 (1965) 1010.
- (2) C. L. HAMILTON and H. M. McCONNELL, in *Structural Chemistry and Molecular Biology*, edited by A. RICH and N. DAVIDSON W. H. Freeman, San Francisco 1968, p. 115.
- (3) O. H. GRIFFITH and A. S. WAGGONER, *Acc. Chem. Res.* 2 (1969) 17.
- (4) H. M. McCONNELL and B. G. MCFARLAND, *Quart. Rev. Biophys.* 3 (1970) 91.
- (5) I. C. P. SMITH, in *Biological Applications of Electron Spin Resonance Spectroscopy*, edited by J. R. BOLTON, D. BORG, and H. SWARTZ, John Wiley Interscience, 1971 (in press).
- (6) P. JOST and O. H. GRIFFITH, in *Methods in Pharmacology*, Vol. 2, edited by C. CHIGNELL, Appleton-Century Crofts, New York 1971 (in press).
- (7) I. C. P. SMITH, in *Free Radicals in Molecular Biology and Pathology*, edited by W. A. PRYOR and H. DEMOPOULOS, Academic Press (in press).
- (8) L. H. PIETTE and J. C. HSIA, *Arch. Biochim. Biophys.* 129 (1969) 296.
- (9) M. H. F. WILKINS, A. E. BLAUROCK, and D. M. ENGELMAN, *Nature* 230 (1971) 72.
- (10) Y. K. LEVINE, A. I. BAILEY, and M. H. F. WILKINS, *Nature* 220 (1968) 577.
- (11) Y. K. LEVINE and M. H. F. WILKINS, *Nature* 230 (1971) 69.
- (12) Most of these spin labels are now available commercially from Syva Corporation, Palo Alto, California.
- (13) J. F. W. KEANA, S. B. KEANA, and D. BEETHAM, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 3055.
- (14) W. L. HUBBELL and H. M. McCONNELL, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 63 (1969) 16.
- (15) A. S. WAGGONER, T. J. KINGZETT, S. ROTTSCHAEFFER, and O. H. GRIFFITH, *Chem. Physics Lipids* 3 (1969) 245.
- (16) W. L. HUBBELL and H. M. McCONNELL, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 64 (1969) 20.
- (17) J. C. HSIA, L. H. PIETTE, and R. W. NOYES, *J. Reprod. Fert.* 20 (1969) 147.
- (18) J. C. HSIA, H. SCHNEIDER, and I. C. P. SMITH, *Biochim. Biophys. Acta* 202 (1970) 399.
- (19) R. A. DEMEL, L. L. M. VAN DEENEN, and B. A. PETHICA, *Biochim. Biophys. Acta* 135 (1967) 11.
- (20) D. CHAPMAN and S. A. PENKETT, *Nature* 211 (1966) 1304.
- (21) R. D. LAPPER, S. J. PATERSON, and I. C. P. SMITH, *Can. J. Biochem.* 1971 (in press).
- (22) J. C. HSIA, H. SCHNEIDER, and I. C. P. SMITH, *Can. J. Biochem.* 49 (1971) 614.
- (23) S. SCHREIER-MUCCILLO, H. DUGAS, H. SCHNEIDER, and I. C. P. SMITH (manuscript in preparation).
- (24) K. W. BUTLER, I. C. P. SMITH, and H. SCHNEIDER, *Biochim. Biophys. Acta* 219 (1970) 514.
- (25) P. F. SMITH, *Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin Kl. Med.* 2 (1968) 37.
- (26) K. R. BRUCKDORFER, R. A. DEMEL, J. DE GIER, and L. L. M. VAN DEENEN, *Biochim. Biophys. Acta* 183 (1969) 334.
- (27) K. W. BUTLER, H. DUGAS, I. C. P. SMITH, and H. SCHNEIDER, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 40 (1970) 770.
- (28) H. SCHNEIDER and I. C. P. SMITH, *Biochim. Biophys. Acta* 219 (1970) 73.
- (29) K. U. BERGER, M. D. BARRATT, and V. B. KAMAT, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 40 (1970) 1273.
- (30) J. D. ROBERTSON, *Biochemical Symposium* 16 (1959) 3.
- (31) G. VANDERKOOI and D. E. GREEN, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 66 (1970) 615.
- (32) K. BUTLER, I. C. P. SMITH, and H. SCHNEIDER, unpublished results.
- (33) K. BUTLER, J. C. HSIA, H. SCHNEIDER, and I. C. P. SMITH (unpublished).
- (34) U. HOPFER, A. L. LEHNINGER, and T. E. THOMPSON, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 59 (1968) 484.
- (35) E. A. LIBERMAN and V. P. TOPALY, *Biochim. Biophys. Acta* 163 (1968) 125.
- (36) E. J. A. LEA and P. C. CROGHAN, *J. Membrane Biol.* 1 (1969) 225.
- (37) U. HOPFER, A. L. LEHNINGER, and W. J. LENNARZ, *J. Membrane Biol.* 3 (1970) 142.
- (38) V. S. MARKIN, I. I. KRISTALIK, E. A. LIBERMAN, and V. P. TOPALY, *Biofizika* 14 (1969) 256.
- (39) S. P. VERMA, H. SCHNEIDER, and I. C. P. SMITH (unpublished results).
- (40) W. L. HUBBELL, J. C. METCALFE, S. M. METCALFE, and H. M. McCONNELL, *Biochim. Biophys. Acta* 219 (1970) 415.
- (41) P. HWANG, S. J. PATERSON, D. PHILLIPS, and I. C. P. SMITH (unpublished).
- (42) A. D. KEITH, A. S. WAGGONER, and O. H. GRIFFITH, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 61 (1968) 819.
- (43) M. E. TOURTELLOTT, D. BRANTON, and A. D. KEITH, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 66 (1970) 909.
- (44) N. Z. STANACEV, L. STUHN-SEKALEC, S. SCHREIER-MUCCILLO, and I. C. P. SMITH, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 1971 (in press).
- (45) A. HANSON, K. BUTLER, H. SCHNEIDER, and I. C. P. SMITH (unpublished).

## 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

# Synthese von Acetoxy-alkyl-cycloheptatrienen<sup>\* 1</sup>

### Summary

Acetoxy-tropylium-fluoroborate (4) may be prepared by addition of tropone to acetyl-fluoroborate at low temperatures. The tropylium salt (4) reacts easily with sodium-cyclopentadienide and methyl-lithium to give the acetoxy-cyclopentadienyl-cycloheptatrienes (5a) and the acetoxy-methyl-cycloheptatrienes (5b) respectively.

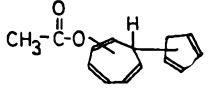
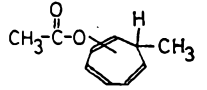
Fulvene (3) lassen sich durch Umsetzung von Acetoxy-chlormethanen (1) mit Natrium-cyclopentadienid über die Acetoxymethylcyclopentadiene (2) darstellen<sup>1,2</sup>. Die Synthese ist den klassischen Verfahren bei 6-Alkylfulvenen überlegen, bei 6,6-Polymethylenfulvenen ebenbürtig, bei 6,6-Dialkylfulvenen unterlegen<sup>3</sup>. Infolge der schonenden Reaktionsbedingungen ist das Verfahren vor allem auch zur Synthese instabiler Verbindungen geeignet. – Durch Anwendung von Tropon als Ketonkomponente eröffnet sich prinzipiell eine attraktive Möglichkeit zur Gewinnung von Sesquifulvalenen oder – bei Verwendung von Lithium-alkyl anstelle von Natrium-cyclopentadienid – zur Isolierung von Heptafulvenen.

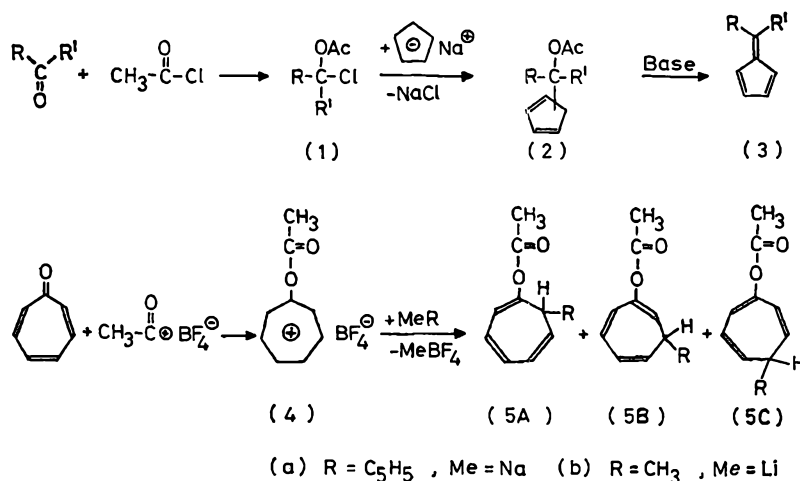
Vorversuche mit Tropon und Acetylchlorid zeigten, daß bei Katalyse mit Lewis-Säuren kein Acetoxy-tropylium-chlorid gewonnen werden kann. Bei allmählicher Vereinigung äquivalenter Lösungen von Acetyl-bromid und Tropon in Acetonitril bei 0° fällt eine gelbe kristalline Verbindung aus, deren Elementaranalyse mit der für ein 1:1-Addukt erwarteten Summenformel C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>BrO<sub>2</sub> übereinstimmt, doch entsprechen die inten-

siven Signale des NMR-Spektrums (Acetonitril-d<sub>3</sub>, –10°) einem 1:1-Verhältnis der Ausgangskomponenten.

Dagegen führt der Ersatz von Acetylhalogenid durch Acetylfluoroborat zum Erfolg: Bei allmählicher Zugabe einer Lösung von Tropon in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zur Suspension der

Tabelle 1. Daten der Acetoxy-alkyl-cycloheptatriene (5)

|                                                                |                                                   |                                                                                            |
|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                | (5a)                                                                                                                                | (5b)                                                                                                                                                                          |
| NMR (CDCl <sub>3</sub> )<br>δ (ppm)                            | 6,8–5,0/mehrere M/8 H<br>3,6–2,7/mehrere M/3 H<br>2,15/S, 2,10/S, 1,97/S,<br>1,95/S, total 3 H                                      | 6,9–5,8/mehrere M } total<br>5,5–4,8/mehrere M } 5 H<br>2,7–1,7, darin 2,17/S,<br>2,14/S, 2,12/S, total 4 H<br>1,36/D (J = 7)<br>1,28/D (J = 7)<br>1,13/D (J = 7) } total 3 H |
| IR (CCl <sub>4</sub> )<br>ν <sub>C=O</sub> (cm <sup>-1</sup> ) | 1760 (s)                                                                                                                            | 1760 (s)                                                                                                                                                                      |
| UV (C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )<br>λ <sub>max</sub> ; ε   | 251; 6800<br>198; 23500                                                                                                             | 262; 3190<br>190; 16350                                                                                                                                                       |
| MS (M <sup>+</sup> ,<br>Haupt-<br>fragmente)                   | 214 (M <sup>+</sup> ) 173, 172, 171,<br>157, 155, 154, 153, 152,<br>128, 115, 107, 94, 91, 79,<br>78, 77, 66, 65, 63, 51, 43,<br>39 | 164 (M <sup>+</sup> ), 122, 121, 107,<br>104, 91, 79, 78, 77, 65, 51,<br>43, 39                                                                                               |
| Analyse                                                        |                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                               |
| Ber.                                                           | C 78,50 H 6,54%                                                                                                                     | C 73,16 H 7,32%                                                                                                                                                               |
| Gef.                                                           | C 78,73 H 6,72%                                                                                                                     | C 73,26 H 7,48%                                                                                                                                                               |



\* Eingegangen am 17. September 1971.

<sup>1</sup> Fulvensynthesen 5. vorläufige Mitteilung; 4. Mitteilung: R. KYBURZ, H. SCHALTEGGER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1037.

<sup>2</sup> H. SCHALTEGGER, M. NEUENSCHWANDER und D. MEUCHE, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 955; H. SCHALTEGGER, H. BRÄNDLI und M.

NEUENSCHWANDER, *Chimia* 20 (1966) 246; M. NEUENSCHWANDER, R. KYBURZ und R. ISELI, *Chimia* 24 (1970) 342.

<sup>3</sup> Vorversuche weisen darauf hin, daß beim Umsatz von Ketonen mit Acetylfluoroborat bei tiefer Temperatur, nachfolgender Reaktion mit Natrium-cyclopentadienid und Eliminierung mit Triäthylamin sehr gute Ausbeuten an 6,6-Dialkylfulvenen erzielt werden können.

äquivalenten Menge Acetylfluoroborat<sup>4</sup> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei —70° erhält man mit 60% Ausbeute Acetoxy-tropylum-fluoroborat (4) als farblosen Niederschlag (NMR-Spektrum in Acetonitril-d<sub>3</sub> bei —30°: 9,5 bis 8,8 ppm/M/6 H; 2,50 ppm/S/3 H), wobei die tiefe Lage der NMR-Signale der Siebenring-Protonen den ionischen Charakter der Verbindung anzeigt<sup>5</sup>.

Acetoxy-tropylum-fluoroborat (4) setzt sich unter schonenden Bedingungen (—70°) mit Natrium-cyclo-

pentadienid bzw. Methyllithium um, wobei nach einfacher Aufarbeitung (Chromatographie, Kugelrohrdestillation) die Acetoxy-cyclopentadienyl-cycloheptatriene (5a) mit 80% Ausbeute bzw. die Acetoxy-methyl-cycloheptatriene (5b) mit 50% Ausbeute gewonnen werden können. Analytische und spektroskopische Daten (vgl. Tabelle 1) stehen mit den Strukturvorschlägen (5a) bzw. (5b) in Übereinstimmung; insbesondere stützen die NMR-Spektren das Vorliegen der tautomeren Formen (5A), (5B) und (5C).

Mit dem Studium der Reaktionen der Acetoxy-alkyl-cycloheptatriene (5) sind wir zur Zeit beschäftigt.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 233370) für die Unterstützung der Arbeit.

M. NEUENSCHWANDER<sup>10</sup>, W. K. SCHENK und R. KYBURZ<sup>11</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Bern

<sup>4</sup> F. SEEL, *Z. allg. anorg. Chem.* 250 (1943) 331; *ibid.* 252 (1944) 29.

<sup>5</sup> In den letzten zehn Jahren wurden einige heterosubstituierte Tropylum-salze bekannt: T. NOZOE<sup>6</sup> und K. HAFNER<sup>7</sup> setzten Alkoxy-tropylum-fluoroborat mit Malondinitril zu 8,8-Dicyanheptafulven um; B. FÖHLISCH beschreibt die Reaktion von Chlor-tropylum-salzen mit Phenolen und Anthron<sup>8</sup> sowie mit Alkoholen, Mercaptanen und Aminen, LiAlH<sub>4</sub>, Grignard-Verbindungen und Natrium-methylat<sup>9</sup>.

<sup>6</sup> T. MUKAI, T. NOZOE, K. OSAKA und N. SHISHIDO, *Bull. Chem. Soc. Japan* 34 (1961) 1384.

<sup>7</sup> K. HAFNER, H. W. RIEDEL und M. DANIELISZ, *Angew. Chem.* 75 (1963) 344.

<sup>8</sup> B. FÖHLISCH, P. BÜRGLE und D. KROCKENBERGER, *Chem. Ber.* 101 (1968) 2717.

<sup>9</sup> B. FÖHLISCH und E. HAUC, *Chem. Ber.* 104 (1971) 2324.

<sup>10</sup> Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität, Erlachstraße 9a, 3000 Bern 9.

<sup>11</sup> CIBA-GEIGY Photochemie AG, Industriestraße 15, 1700 Fribourg.

## <sup>13</sup>C-Resonanz von Disacchariden mit Galactoserest\*

### Summary

The <sup>13</sup>C spectra of disaccharides with galactose residues are discussed. The assignments of the signals were achieved by comparison of the disaccharide spectra with those of the monomeric units and glycosides. The pulse FOURIER transform <sup>13</sup>C NMR spectroscopy allows the recording of the spectra of the sugar before mutarotation thus permitting unequivocal assignments of the signals due to the α and β anomer.

Die Zuordnung der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Monosacchariden ist Gegenstand mehrerer neuerer Arbeiten<sup>1-6</sup>. Hier sollen einige Möglichkeiten der <sup>13</sup>C-Signalzuordnung bei Galactose-Disacchariden unter Anwendung der Monosacchariddaten gezeigt werden.

<sup>1</sup>H-breitbandentkoppelte <sup>13</sup>C-NMR-Spektren vielatomiger Moleküle wurden unter Akkumulation konventioneller durch Frequenzabtastung (*frequency sweep*) erhaltener NMR-Spektren aufgenommen<sup>1, 2</sup>. Die damit verbundenen langen Aufnahmezeiten erlaubten bei redu-

zierenden Zuckern nur die Aufnahme mutarotierter Anomerengemische<sup>1, 2</sup>.

Wie am Beispiel der Galactose gezeigt werden kann, gestattet die empfindlichere und schnellere Impuls-Fourier-Technik<sup>6</sup> die Messung von <sup>13</sup>C-NMR-Spektren vor Einstellung des Mutarotationsgleichgewichts. Nach zweitägiger Mutarotationszeit zeigt das Spektrum die Resonanzen beider Anomere (Abb. 1, 2). Da β-D-Galactose mit äquatorialer OH-Gruppe an C-1 stabiler ist als die α-Form, liegt das β-Anomere im Gleichgewicht bevorzugt vor<sup>7</sup>, wie die größere Intensität der β-Zuckersignale zeigt. Die Intensitätsbeziehungen bestätigen die in Abb. 1 und 2 getroffenen, früheren Mitteilungen<sup>1-3</sup> entsprechenden <sup>13</sup>C-Signalzuordnungen der Glucose- und Galactoseanomeren.

Abgesehen von den Resonanzen von —OCH<sub>3</sub> und C-1 sind die <sup>13</sup>C-chemischen Verschiebungen von α-Methyl-D-galactopyranosid und nicht mutarotierter D-Galactose identisch, ein eindeutiger Beweis für das Vorliegen des α-Anomeren vor der Mutarotation. Die Lage des —OCH<sub>3</sub>-Signals bei —56,30 ppm gegen TMS ist typisch für eine axiale Methoxygruppe<sup>4</sup>. Somit liegen Galactose und seine Methylglykoside in der C-1-Konformation vor<sup>4</sup>.

Abb. 1 zeigt die PFT\*-<sup>13</sup>C-NMR-Strichspektren von mutarotierter Glucose, Lactose, Galactose und von β-Methyl-D-lactosid und α-Methyl-D-galactosid. Mit Hilfe

\* Eingegangen am 5. Oktober 1971.

<sup>1</sup> A. S. PERLIN, B. CASU und H. J. KOCH, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 2596.

<sup>2</sup> D. E. DORMAN und J. D. ROBERTS, *J. Amer. Chem. Soc.* 92 (1970) 1355.

<sup>3</sup> E. BREITMAIER, W. VOELTER, G. JUNG und C. TÄNZER, *Chem. Ber.* 104 (1971) 1147.

<sup>4</sup> W. VOELTER, E. BREITMAIER, R. PRICE und G. JUNG, *Chimia* 25 (1971) 168.

<sup>5</sup> E. BREITMAIER, W. VOELTER und G. JUNG, *Proceedings of the Second Conference on Applied Physical Chemistry, Veszprém*, Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest 1971, Band I, S. 61.

<sup>6</sup> E. BREITMAIER, G. JUNG und W. VOELTER, *Angew. Chem.* 83 (1971) 659; *Angew. Chem. (internat. Ed.)* im Druck.

\* PFT = Puls-Fourier-Transform.

<sup>7</sup> S. J. ANGYAL, *Angew. Chem.* 81 (1969) 172; *Angew. Chem. (internat. Ed.)* 8 (1969) 157.

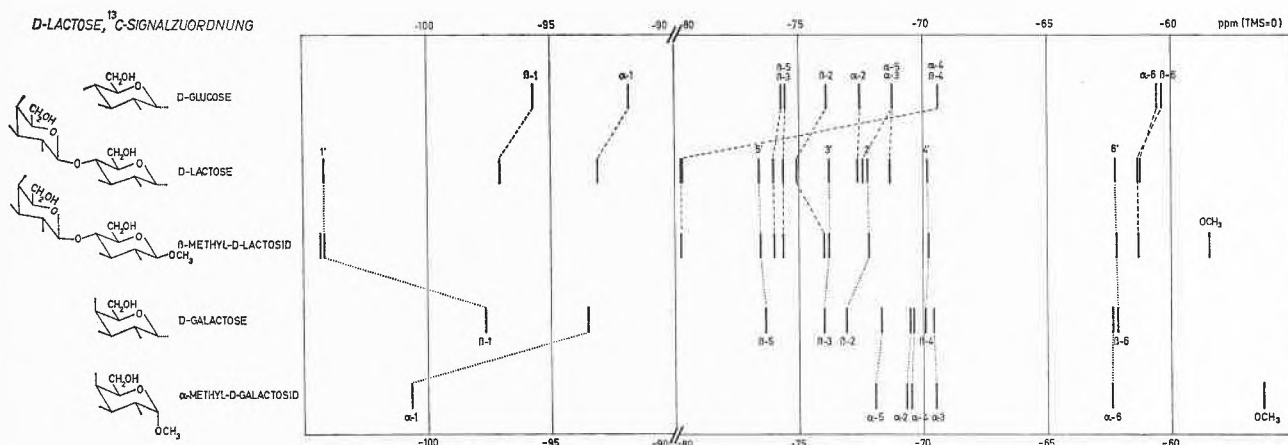


Abb. 1. Puls-Fourier-Transform- $^{13}\text{C}$ -NMR-Strichspektren von D-Glucose, D-Lactose,  $\beta$ -Methyl-D-lactosid, D-Galactose und  $\alpha$ -Methyl-D-galactosid.  $^{13}\text{C}$ -Signalzuordnung von D-Lactose

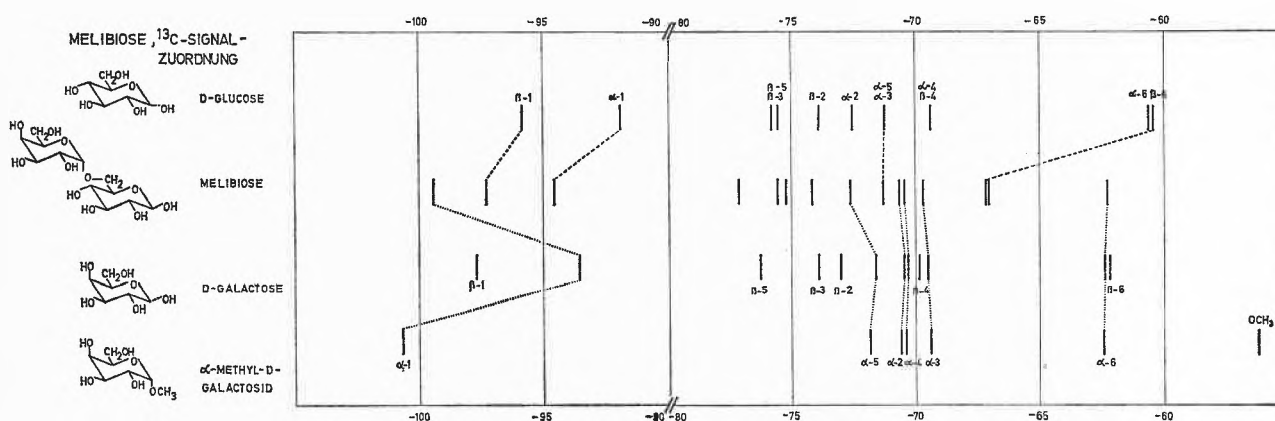


Abb. 2. Puls-Fourier-Transform- $^{13}\text{C}$ -NMR-Strichspektren von D-Glucose, Melibiose, D-Galactose und  $\alpha$ -Methyl-D-galactosid.  $^{13}\text{C}$ -Signalzuordnung von Melibiose

der bei D-Glucose und D-Galactose getroffenen Zuordnungen können die Signale von D-Lactose entsprechend den Korrelationsdiagrammen identifiziert werden: Aus dem Vergleich der Signalintensitäten folgt, daß nach Einstellung des Mutarotationsgleichgewichtes erwartungsgemäß mehr  $\beta$ - als  $\alpha$ -Anomer vorliegt. Die Signale bei tiefstem Feld werden durch die anomeren C-Atome (C-1, C-1'), die bei höchstem Feld durch die Resonanzen der sekundären C-6-Atome verursacht. Das eine axiale OH-Gruppe tragende  $\alpha$ -C-1 tritt bei höherem Feld in Resonanz als das entsprechende  $\beta$ -C-Atom ( $-97,05$  ppm).

Die C-Atome des Galactoserestes zeigen im PFT- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum besonders intensive Signale, da dieser Glykopyranosylrest nicht der Mutarotation unterliegt. Diese Intensitätsunterschiede der  $^{13}\text{C}$ -Signale von D-Glucose (schwach) und D-Galactose (stark) in den PFT-NMR-Spektren erleichtern die Zuordnung von C-4' ( $-69,85$ ), C-2' ( $-72,15$ ), C-3' ( $-73,80$ ) und C-5' ( $-76,60$ ) der D-Lactose (Abb. 1) und D-Melibiose (Abb. 2), zumal die  $^{13}\text{C}$ -Spektren zwischen  $-69$  und  $-76$  ppm mehrere Glucosesignale zeigen. Die Zuordnungen

der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucosesignale von C-2, C-3 und C-5 erfolgen analog zu denen von D-Glucose selbst (von höherem nach tieferem Feld:  $\alpha$ -C-3,5,  $\alpha$ -C-2,  $\beta$ -C-2,  $\beta$ -C-3,5). Außer dem ppm-Wert für C-1 stimmen die Resonanzwerte von  $\beta$ -Methyl-D-lactosid mit denen der Lactose genau überein. Die Lage von  $-\text{OCH}_3$  ( $-58,50$  ppm) des Lactosids ist typisch für äquatoriale Orientierungen<sup>4</sup>.

Das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum der Melibiose (Abb. 2) zeigt wieder drei Signalbereiche: Bei höchstem Feld die Resonanz von C-6', bei tiefstem Feld die Resonanzen von C-1 und im Bereich von  $-69$  bis  $-77$  ppm die Signale von C-2, C-3, C-4 und C-5. Die Galactosesignale sind auch im Spektrum der Melibiose wieder an ihrer größeren Intensität zu erkennen. Die Resonanzen der C-Atome 2, 3 und 5 des  $\alpha$ -D-Glucoserestes liegen im Bereich von  $-71,30$  bis  $-74,20$  ppm, die des  $\beta$ -Glucoserestes zwischen  $-75,25$  und  $-77,15$  ppm. In Melibiose erfährt C-6 der Glucose durch seine Verknüpfung mit dem Galactoserest eine Tieffeldverschiebung um etwa 7 ppm.

Abb. 1 und 2 illustrieren die Möglichkeiten der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz zur Strukturbestimmung von Disacchariden



Tabelle 1.  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen von Disacchariden und deren Monosaccharidkomponenten in  $\text{D}_2\text{O}$  (ppm-Werte negativ gegen rms ext. = 0 ppm)

| Lactose            | $\beta$ -Methylactosid | Melibiose                     | Glucose            | Galactose          | $\alpha$ -Methyl-Galactosid      |
|--------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------|
|                    | — 58,50                |                               |                    |                    | — 56,30 O—CH <sub>3</sub>        |
| — 61,30            |                        | — 67,05<br>— 67,15            | — 60,60            | — 62,40            | — 62,45 $\alpha$ -C-6            |
| — 61,40            | — 61,35                | — 67,05<br>— 67,15            | — 60,40            | — 62,20            | $\beta$ -C-6                     |
| — 62,30            | — 62,25                | — 62,30                       |                    |                    | C'-6                             |
| — 69,85            | — 69,80                | — 70,40<br>— 70,65            |                    |                    | C'-4                             |
| — 71,35            |                        | — 71,30<br>— 72,65<br>— 74,20 | — 71,25            | — 69,60            | — 69,50 $\alpha$ -C-3            |
| — 72,45<br>— 72,25 | — 72,20                | — 70,45<br>— 70,65            |                    |                    | C'-2                             |
| — 71,35            |                        | — 71,30<br>— 72,65<br>— 74,20 | — 71,25            | — 71,70            | — 71,95 $\alpha$ -C-5            |
| — 72,45<br>— 72,65 |                        | — 71,30<br>— 72,65<br>— 74,20 | — 72,55            | — 70,40<br>— 70,55 | — 70,50<br>— 70,70 $\alpha$ -C-2 |
| — 73,80            | — 73,80                | — 69,70                       |                    |                    | C'-3                             |
| — 75,10            | — 74,00                | — 75,25<br>— 75,60<br>— 77,14 | — 73,90            | — 73,10            | $\beta$ -C-2                     |
| — 75,65<br>— 76,05 | — 75,65<br>— 76,00     | — 75,25<br>— 75,60            | — 75,55            | — 74,00            | $\beta$ -C-3                     |
| — 75,65<br>— 76,05 | — 75,65<br>— 76,00     | — 75,25<br>— 77,14            | — 75,55<br>— 75,70 | — 76,35            | $\beta$ -C-5                     |
| — 76,60            | — 76,55                |                               |                    |                    | C'-5                             |
| — 79,70            | — 79,75                | — 70,45<br>— 70,65            | — 69,40            | — 69,95            | $\beta$ -C-4                     |
| — 79,75            |                        | — 70,45<br>— 70,65            | — 69,40            | — 70,40<br>— 70,55 | — 70,50<br>— 70,70 $\alpha$ -C-4 |
| — 93,10            |                        | — 94,50                       | — 91,85            | — 93,50            | — 100,65 $\alpha$ -C-1           |
| — 97,05            | — 104,15<br>— 104,30   | — 97,25                       | — 95,70            | — 97,65            | $\beta$ -C-1                     |
| — 104,15           | — 104,15<br>— 104,30   | — 99,40                       |                    |                    | C'-1                             |

aus den  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen von Monosacchariden. So zeigt Diagramm 1, daß Lactose 4-( $\beta$ -D-Galactopyranosyl)-D-Glucopyranose ist: Man verfolge die Verschiebungen von  $\beta$ -C-6, 5, 4, 3 der Galactose (gepunktet) sowie  $\alpha$ - und  $\beta$ -C-4 der Glucose (gestrichelt). Obwohl das  $^1\text{H}$ -breitbandenkoppelte PFT- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Melibiose zunächst keine eindeutigen Signalzuordnungen für C-2, 3 und 5 erlaubt, zeigt Abb. 2 doch sehr deutlich, daß Melibiose im Gegensatz zur Lactose einen  $\alpha$ -Galacto-

pyranosylrest enthält, der mit C-6 eines Glucopyranose-restes verknüpft ist: Man verfolge die Verschiebungen von  $\alpha$ -C-6, 5, 4, 3 und 2 von  $\alpha$ -Methyl-D-galactopyranosid (gepunktet) sowie  $\alpha$ - und  $\beta$ -C-6 der Glucose (gestrichelt).

EBERHARD BREITMAIER, GÜNTHER JUNG und  
WOLFGANG VOELTER

Chemisches Institut der Universität, D-74 Tübingen,  
Wilhelmstraße 33 (BRD)

# N-heterozyklische Modifikation des 2-Menthen-Systems\*

## Summary

The condensation of 2-hydroxymethylene-3-menthone with hydrazines yields 4,5,6,7-tetrahydroindazoles. 5,6,7,8-Tetrahydroisoquinolines and 5,6,7,8-tetrahydroquinazolines are obtained by reacting 2-aminomethylene-3-menthone with 1,3-dicarbonyl compounds and formamide or guanidine, respectively. The heterocycles are mostly isolated as mixtures of stereoisomers and characterized by  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -chemical shifts of the C-H groups in the heterocyclic rings.

Die Ammonolyse von  $\beta$ -Alkoxy- und  $\beta$ -Hydroxyvinylaldehyden und -ketonen führt zu den entsprechenden N,N-unsubstituierten  $\beta$ -Aminovinylcarbonylverbindungen<sup>1,2</sup>. Deren Cyclokondensation mit  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>-aciden Carbonylverbindungen sowie Formamid hat sich neuerdings zur Synthese von Pyridinen<sup>3-5</sup> und Pyrimidinen<sup>6</sup> bewährt. Dieses Konzept läßt sich zur Darstellung interessanter N-heterozyklischer Abkömmlinge des 2-Menthens aus Menthon (1) anwenden. So führt die Umsetzung des 2-Hydroxymethylenmenthons (2)<sup>7</sup> mit

Hydrazinen zu Pyrazolen (4). Das durch Ammonolyse des 2-Hydroxymethylenmenthons (2) entstehende 2-Aminomethylenmenthon (3) zykl kondensiert mit 1,3-Dicarbonylverbindungen wie Acetessigsäureäthylester und Acetylaceton zu 8-Methyl-5-isopropyl-5,6,7,8-tetrahydroisochinolinen (5), mit Formamid bzw. Guanidin zu 5-Methyl-8-isopropyl-5,6,7,8-tetrahydrochinazolinen (6).

Die dargestellten, größtenteils neuen Verbindungen (4 bis 6) wurden durch C, H, N-Analyse, Siede- bzw. Schmelzpunkte, Pikratbildung, anhand der M<sup>+</sup>-Peaks ihrer Massenspektren sowie mit Hilfe ihrer  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren charakterisiert (Tabelle 1). Besonders leicht lassen sich die C-H-Gruppen der N-heterozyklischen Ringe von (4 bis 6) in den NMR-Spektren erkennen (Tabelle 1). Die  $^1\text{H}$ -Signale der C-H-Gruppen erscheinen als Singulets zwischen  $\delta = -7,0$  und  $-9,1$  ppm (TMS = 0). Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der entsprechen-

Tabelle 1

| Reaktanten                                                     | Produkt                                                                                                                                             | Ausbeute<br>% | Sdp.<br>°C (Torr) | Schmp.<br>°C | Pikrat<br>Schmp.<br>°C | M <sup>+</sup> -Peak im<br>Massen-<br>spektrum | NMR-Spektren<br><sup>1</sup> H<br>$\delta$ (ppm, TMS = 0) | <sup>13</sup> C<br>$\delta$ (ppm, TMS = 0)           |
|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|-------------------|--------------|------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 2-Hydroxymethylen-<br>menthon-3<br>Hydrazinhydrat              | 4-Methyl-7-isopropyl-<br>4,5,6,7-tetrahydro-<br>indazol<br>(4a), R = H <sup>10</sup>                                                                | 88,5          | 100–101<br>(0,09) | –            | 150–151                | 178<br>(12,8%)                                 | H-3 – 7,35                                                | C-3 – 130,85<br>– 131,85                             |
| 2-Hydroxymethylen-<br>menthon-3<br>Methylhydrazin              | 2,4-Dimethyl-7-isopropyl-<br>4,5,6,7-tetrahydro-<br>indazol<br>(4b), R = CH <sub>3</sub>                                                            | 89            | 66–67<br>(0,15)   | –            | 171–172                | 192<br>(13,8%)                                 | H-3 – 7,05<br>– 7,25                                      | C-3 – 125,90<br>– 135,40                             |
| 2-Aminomethylen-<br>menthon-3<br>Acetessigsäure-<br>äthylester | 3,8-Dimethyl-5-isopropyl-<br>4-carbäthoxy-5,6,7,8-<br>tetrahydroisochinolin<br>(5a), R = CH <sub>3</sub> ,<br>R' = COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 69,5          | 126–127<br>(0,37) | –            | 113–114                | 275<br>(13,5%)                                 | H-1 – 7,95<br>– 8,05                                      | C-1 – 136,60<br>– 138,30                             |
| 2-Aminomethylen-<br>menthon-3<br>Acetylaceton                  | 3,8-Dimethyl-5-isopropyl-<br>4-acetyl-5,6,7,8-tetra-<br>hydroisochinolin<br>(5b), R = CH <sub>3</sub> ,<br>R' = COCH <sub>3</sub>                   | 69            | 95–96<br>(0,02)   | –            | 155–156                | 245<br>(14,0%)                                 | H-1 – 7,70<br>– 7,85                                      | C-1 – 135,50<br>– 137,35                             |
| 2-Aminomethylen-<br>menthon-3<br>Formamid                      | 5-Methyl-8-isopropyl-<br>5,6,7,8-tetrahydro-<br>chinazolin<br>(6a)                                                                                  | 79            | 91–92<br>(1,0)    | –            | 129–130<br>(Z.)        | 190<br>(11,0%)                                 | H-4 – 8,50<br>– 8,60<br>H-2 – 9,00<br>– 9,00              | C-4 – 155,25<br>– 156,90<br>C-2 – 167,35<br>– 167,35 |
| 2-Aminomethylen-<br>menthon-3<br>Guanidin                      | 2-Amino-5-methyl-8-<br>isopropyl-5,6,7,8-<br>tetrahydrochinazolin<br>(6b) <sup>9</sup>                                                              | 20            | –                 | 159–161      | 172–173<br>(Z.)        | 205<br>(7,0%)                                  | H-4 – 8,05                                                | C-4 – 157,85                                         |

\* Eingegangen am 14. Oktober 1971. Aus der Diplomarbeit von K.-H. SPOHN, Tübingen 1971.

<sup>1</sup> E. BREITMAIER und S. GASSENMANN, *Chem. Ber.* 104 (1971) 665.

<sup>2</sup> U. BASU und B. BANERJEE, *Liebigs Ann. Chem.* 516 (1935) 243.

<sup>3</sup> E. BREITMAIER und E. BAYER, *Angew. Chem.* 81 (1969) 785.

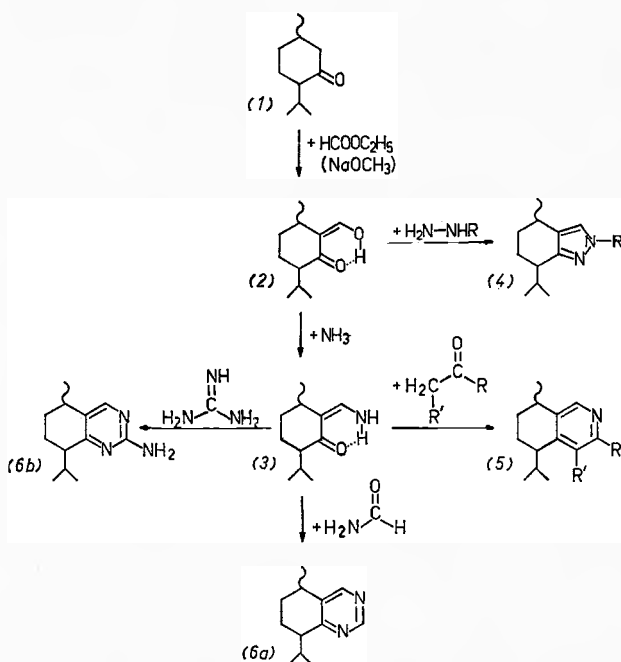
<sup>4</sup> E. BREITMAIER, S. GASSENMANN und E. BAYER, *Tetrahedron* 26 (1970) 5907.

<sup>5</sup> E. BREITMAIER und E. BAYER, *Tetrahedron Letters* 38 (1970) 3291.

<sup>6</sup> E. BREITMAIER, *Angew. Chem.* 83 (1971) 287.

<sup>7</sup> V. PRELOG, L. RUZICKA und O. METZLER, *Helv. Chim. Acta* 30 (1947) 1883; C. AINSWORTH, *Org. Synth. Coll. Vol. IV* (1963) 536.

## Reaktionsschema



den C-Atome liegen zwischen  $\delta = -125,9$  und  $-167,35$  ppm (TMS = 0). Sie lassen sich wegen der  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung in den «off-resonance»-teilentkoppelten PFT- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren<sup>8</sup> als Dubletts identifizieren. Die Signalanzahl der  $^1\text{H}$ -breitbandentkoppelten PFT- $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigt auch, daß bis auf das kristalline 2-Amino-5-methyl-8-isopropyl-5,6,7,8-tetrahydrochinazolin (6b) die Heterozyklen (4 bis 6a) als destillativ schwer trennbare Stereoisomergemische anfallen.

Erwähnenswert ist schließlich die Änderung des Geruches bei Variation des N-Heterozyklus: die Tetrahydroisochinoline (5) riechen chinolinartig, die Pyrazole (4) herb-modrig wie Kartoffelkraut, die Tetrahydrochinazoline (6) dagegen mentholähnlich erfrischend.

KARL-HEINZ SPOHN und EBERHARD BREITMAIER\*  
Chemisches Institut der Universität Tübingen (BRD)

\* Adresse: cand.-chem. KARL-HEINZ SPOHN und Univ.-Doz. Dr. EBERHARD BREITMAIER, Chemisches Institut der Universität, 7400 Tübingen (BRD), Wilhelmstraße 33.

<sup>8</sup> E. BREITMAIER, G. JUNG und W. VOELTER, *Angew. Chem.* 83 (1971) 659.

<sup>9</sup> E. BENARY, *Ber. dtsch. chem. Ges.* 63 (1930) 2601.

<sup>10</sup> O. WALLACH, *Liebigs Ann. Chem.* 329 (1903) 109.

## Versamlungsberichte

## Chemische Gesellschaft Freiburg

29. Juni 1971

S. FALLAB (Institut für Anorganische Chemie der Universität Basel), Sauerstoff-Fixierung und Sauerstoff-Aktivierung

Die Umsetzung von molekularem Sauerstoff mit Verbindungen der verschiedensten Art weist in biologischen Systemen eine große Vielfalt der Reaktionswege und Reaktionsmechanismen auf. Im Reagensglas reagiert  $\text{O}_2$  in Abwesenheit von Katalysatoren im Vergleich zu der für ein Biradikal von hohem Oxydationspotential an sich zu erwartenden Reaktivität meist relativ träge. Die Oxydation einfacher Stoffe A mit  $\text{O}_2$  kann theoretisch entweder über einen Elektronentransfer von A auf  $\text{O}_2$ , über einen O-Transfer von  $\text{O}_2$  auf A oder über einen H- bzw. H $^-$ -Transfer auf  $\text{O}_2$  erfolgen. Bei Atomtransferreaktionen sind – falls nicht ein spezifisch strukturierter, energetisch günstiger Übergangszustand möglich ist – hohe Aktivierungsenergien zu erwarten. Bei der Oxydation z.B. von  $\text{NH}_3$  zu NO oder  $\text{NO}_2$  müßte, falls ein Atomtransfermechanismus vorliegt, notwendigerweise zunächst in einem der beiden Reaktionspartner die Spaltung einer kovalenten Bindung eintreten, was zwangsläufig zu einer hohen Aktivierungsenergie führt. Ein Elektronentransfer von  $\text{NH}_3$  auf  $\text{O}_2$  ist andererseits aus Gründen der besonderen Elektronenstruktur von  $\text{O}_2$ , die einen Elektronenübertritt in ein halbbesetztes  $\pi^*$ -Orbital bedingt, geometrisch ungünstig. Aber auch Reaktionspartner wie z.B.  $\text{J}^-$ , bei denen die Orbitalgeometrie einen leichten Elektronentransfer erlauben müßte, reagieren träge mit  $\text{O}_2$ , da sowohl der Ein-elektronenschritt:  $\text{J}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{J}^0 + \text{O}_2^-$  als auch der theoretisch ebenfalls mögliche Zweielektronenschritt:  $\text{J}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{J}^+ + \text{O}_2^{2-}$  ungünstige  $\Delta G^0$ -Werte aufweisen. Das volle Oxydationspotential von +1,23 Volt kann nur in einem 4-Elektronen-Schritt zu effektvoller Wirkung kommen. Das würde aber im Beispiel der Autoxydation von  $\text{J}^-$  zu elementarem Jod entropiemäßig ungünstige Prozesse bedingen.

Ein ganz anderer Oxydationsweg, von dem die Natur zum Zwecke glatt und hochspezifisch verlaufender Reaktionen in genialer Weise Gebrauch macht, besteht in der Einschaltung eines Hilfsredoxsystems zwischen die Reaktionspartner A und  $\text{O}_2$ . Solche Systeme enthalten sehr oft ein Übergangsmetall-Ion als Reaktionszentrum, dessen Katalysatoreigenschaften sich wiederum auf Grund der Orbitalgeometrie verstehen lassen. Eine Metall-Ionen katalysierte Redoxreaktion kann entweder auf einem «Zweitaktmechanismus» beruhen, indem der Sauerstoff zunächst das Katalysator-Ion zu einer reaktiven, höheren Oxydationsstufe bringt, die dann ihrerseits in einem zweiten Schritt mit dem zu oxydierenden Stoff reagiert. Oder sie ist als Simultanprozeß denkbar, wobei die beiden Reaktionspartner in der Koordinationssphäre des Katalysator-Ions fixiert werden und intramolekular reagieren. Ein solcher Mechanismus bedingt einerseits Fixierung der  $\text{O}_2$ -Molekel im Koordinationsverband und andererseits ihre Aktivierung durch die koordinative Bindung. Der erstgenannte Aspekt der Reaktion läßt sich besonders schön am Beispiel von Kobalt(II)-Chelaten verfolgen.

Kobalt(II) reagiert in Verbindung mit Aminen mit  $\text{O}_2$  in reversibler Weise. Sowohl einfache Komplex-Ionen wie  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  oder  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$  als auch Chelate mit aliphatischen Polyaminen (Z) oder verschiedene ihrer N-substituierten Derivate bilden in wäßriger Lösung binukleare Addukte von der generellen Zusammensetzung  $(\text{Z})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{Z})$ , wobei, wie aus vergleichenden Untersuchungen unzweideutig hervorgeht, die  $\text{O}_2$ -Gruppe je eine Koordinationsstelle der Metall-Ionen besetzt. Acidifizierung der Lösung führt zu 95 bis 100prozentiger Rückbildung von  $\text{O}_2$  und  $\text{Co}^{2+}$ . Die als  $\mu$ -Disauerstoffdikobalt(II)-Chelate zu bezeichnenden Addukte weisen intensive Chargetransferbanden zwischen 300 und 400 nm mit  $\epsilon$ -Werten von  $10^3$  bis  $10^4$  auf. Bildung und Zerfall können daher auch noch in verdünnten Lösungen in exakter quantitativer Weise mit Hilfe spektrophotometrischer Methoden studiert werden. Eine andere, unabhängige Untersuchungsmethode besteht in der Messung der

aktuellen  $[O_2]$  in Lösung mittels membrangeschützter Pt-Elektrode. Die beiden sich ergänzenden Methoden gestatten die Ermittlung der Stöchiometrie der Reaktion und machen auch reaktionskinetische Studien möglich. Die Geschwindigkeiten der Bildungsreaktion liegen in Abhängigkeit vom Liganden Z über einen weiten Bereich (Millisekunden bis Minuten) verstreut.

Im besonderen interessierten wir uns für die Frage, wie die Koordinationssphäre von Kobalt(II) beschaffen sein muß, damit die Bindung von  $O_2$  genügend stark wird. Z.B. findet im Falle von  $Co(H_2O)_5^{2+}$  oder von  $Co(EDTA)^{2-}$  keine meßbare  $O_2$ -Bindung statt. Chelate mit mehrzähligen Komplexbildnern wie Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylpentamin oder auch mit N-carboxymethyl- oder N-orthokresylsubstituierten Polyaminen bilden dagegen außerordentlich stabile  $O_2$ -Komplexe. Primäre Aminogruppen können auch – meist noch unter Stabilitätsgewinn – durch Pyridyl- oder Imidazol-N ersetzt werden. Aufgrund eines breiteren Untersuchungsmaterials kann die Regel formuliert werden, daß  $O_2$ -Fixierung ein Minimum von drei basischen N-Donatoren in der Koordinationssphäre von Kobalt(II)-Ionen bedingt. Die dieser empirischen Feststellung zugrunde liegenden theoretischen Zusammenhänge sind bisher unklar. Im Falle von vierzähligen Komplexbildnern wie  $Z = \text{Triäthylentetramin}$  bilden sich doppelt-verbrückte Komplexe der allgemeinen Formel  $(Z)Co(O_2)(OH)Co(Z)^{3+}$ . Das kinetische Studium der Zerfallsreaktion in saurer Lösung ergibt bei diesen zusätzliche hydroxyverbrückten Strukturen eine  $H^+$ -katalysierte Dissoziation. Der Zerfall der einfach verbrückten Komplexe  $(Z)CoO_2Co(Z)$  hingegen ist in weitem Bereiche pH-unabhängig. Eine hohe Stabilität beobachteten wir insbesondere bei Chelaten mit Triäthylentetramin und 1,6-Bis-imidazol(4)-2,4-diazahehexan. Solche  $O_2$ -Addukte sind in Lösung über Wochen ohne irreversible Veränderungen haltbar. In anderen Fällen findet hingegen in neutraler oder schwach alkalischer Lösung – ebenfalls in Abhängigkeit von Z – unter  $H^+$ -Konsum eine mehr oder weniger rasche Folgereaktion statt:  $(Z)Co^{II}O_2Co^{II}(Z) + 2H^+ \rightarrow 2Co^{III}(Z) + H_2O_2$ . Carboxylat- und Phenolatgruppen scheinen diese irreversible Oxydation zu begünstigen. Der Vergleich von Tetraäthylpentamin-Kobalt(II) mit Diäthylentriamin-äthylendiamin-Kobalt(II), beides  $Co(N)_5$ -Systeme, zeigt hingegen, daß auch sterische Faktoren die Oxydation beeinflussen. Der  $O_2$ -Komplex des genannten Kobalt-Chelats mit gemischtem Ligandensystem ist relativ redoxstabil, das Chelat mit Tetraäthylpentamin hingegen zeigt eine rasche Folgereaktion. Die  $O_2$ -Molekel ist somit je nach Zusammensetzung und Struktur des gesamten Koordinationsverbandes stabilisiert, d.h. so fixiert, daß sie unter bestimmten Milieubedingungen mit unveränderter Oxydationsstufe wieder abgegeben werden kann oder aber aktiviert hinsichtlich eines irreversiblen Elektronentransfers von  $Co^{II}$  auf  $O_2$ . Eine befriedigende theoretische Erklärung kann vorerst weder für die eine noch für die andere Reaktionsweise gegeben werden.

Versuche,  $O_2$  hinsichtlich der Oxydation eines dritten Reaktionspartners zu aktivieren, waren bisher nur in beschränktem Maße erfolgreich. Wie eingangs dargelegt wurde, ist die Autoxydation von  $J^-$  in verdünnter wäßriger Lösung eine relativ langsame Reaktion. Unter der Annahme, daß der  $2e^-$ -Schritt:  $J^- + O_2 + 2H^+ \rightarrow J^+ + H_2O_2$  geschwindigkeitsbestimmend ist, ergibt sich bei pH 2 und  $25^\circ$  unter Vernachlässigung des pH-Einflusses eine scheinbare bimolekulare Geschwindigkeitskonstante von  $10^{-4} M^{-1} \text{Min}^{-1}$ . Diese selbe Reaktion, ebenfalls bei pH 2 in Gegenwart von  $\mu$ -Disauerstoff- $\mu$ -hydroxy-triäthylentetramin-Kobalt(II) durchgeführt, verläuft, gemessen an  $d[J_2]/dt$  ungefähr 100 mal rascher. Die an Kobalt(II) fixierte  $O_2$ -Molekel ist somit unter gewissen Umständen bezüglich der Oxydation von  $J^-$  aktiviert. Die Stöchiometrie der Reaktion unter optimalen Bedingungen ist:  $2 J^- + (Z)Co^{II}(O_2)(OH)Co^{II}(Z) + 5 H^+ \rightarrow J_2 + 2 Co^{III}(Z) + 3 H_2O$ . Die kinetische Unter-

suchung ergab bei niedriger  $J^-$ -Konzentration die Beziehung  $d[J_2]/dt = k[J^-][(Z)Co(O_2)(OH)Co(Z)][H^+]$ . Bei hoher  $[J^-]$  erreicht die Geschwindigkeit eine obere Grenze, die mit der Geschwindigkeit der Dissoziationsreaktion in saurer Lösung zusammenfällt. Es muß daraus geschlossen werden, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in einem partiellen Zerfall von  $(Z)Co(O_2)(OH)Co(Z)$  zu suchen ist, wahrscheinlich in der Öffnung der  $OH^-$ -Brücke, die zu einer reaktiven Form des binuklearen  $O_2$ -Adduktes führt. Der Mechanismus der Reaktion ist damit zwar nicht geklärt, aus der Stöchiometrie folgt aber, daß die Gruppe  $CoO_2Co$  als Ganzes mit  $J^-$  reagiert, denn jede andere Spaltungsreaktion könnte nicht zu den Reaktionsprodukten  $2 Co^{III}(Z)$  und  $J_2$  führen. Daß bei hoher  $[J^-]$  eine Geschwindigkeitslimite erreicht wird, legt den Gedanken einer koordinativen Bindung von  $J^-$  an die entstehende freie Koordinationsstelle vorgängig der Redoxreaktion nahe. Damit wäre an einem Beispiel die eingangs diskutierte theoretische Möglichkeit einer innerhalb des Koordinationsverbandes mit koordinativ fixiertem  $O_2$  ablaufenden Redoxprozesses demonstriert.

Autoreferat

### Schweizerische Gesellschaft für analytische und angewandte Chemie

83. Jahresversammlung vom 3. und 4. September 1971 in Arosa

#### Hauptvortrag

K. GROB (Universität Zürich), *Der Weg zur Ultrapurenanalyse mittels Kapillar-Gaschromatographie und Massenspektrometrie*

Da gerade zehn Jahre verstrichen sind seit der Einführung der Kapillargaschromatographie im eigenen Labor, liegt eine Übersicht über die Entwicklung nahe. Die Maximalzahl auf einem Chromatogramm reproduzierbarer Signale betrug 1961 um 70. Sie stieg 1964 beim Übergang von Stahl- zu Glas-kapillaren auf etwa 300 und liegt heute bei 800. Die obere Temperaturgrenze für Dauerbelastung stieg von  $120$  auf  $230^\circ$ . Besonders wichtig war die Verschiebung der zulässigen Verdünnung bei direkter Injektion von Flüssigkeiten: 1961 mußte eine Einzelkomponente wenigstens in der Konzentration von einem Teil in tausend Teilen Lösungsmittel vorliegen. Heute kann ein Teil Benzol in  $10^8$  Teilen Pentan (0,01 ppm) direkt nachgewiesen werden. Dabei liegt ein besonders schwieriges Beispiel vor (geringer Flüchtigkeitsunterschied von Probe und Lösungsmittel!). Von schwer flüchtigen Komponenten einer Mischung kann ein Teil in  $10^8$  Teilen leicht gehandhabt werden. Voraussetzungen dafür sind freilich: 1. Kapillarsäulen ausreichender Qualität, d.h. neben genügender Trennleistung vor allem minimale Adsorptionsaktivität (heute in tadelloser Qualität hergestellt durch H. Jäggi, GC-Labor, 5642 Mühlau). 2. Geeignete Gaschromatographen. Die meisten Geräte sind wegen großem Totvolumen oder großer adsorbierender Oberflächen ungeeignet, oft entgegen den Behauptungen der Hersteller. 3. Entsprechende Arbeitsmethodik. Weder die Bedienung der Geräte noch die Injektionstechnik sind heikel; dagegen müssen einige Fakten bekannt sein, denen bei der Arbeit mit niedriger Auflösung wenig Gewicht zukommt. Hierzu dienende Anleitungen werden nächstens publiziert<sup>1</sup>.

Derartige hochauflösende Gaschromatographie kann sinnvoll nur mit Massenspektrometern gekoppelt werden, welche folgende Bedingungen erfüllen: Sehr hohe Empfindlichkeit wegen der niedrigen Belastbarkeit hochauflösender Säulen; Möglichkeit der Einführung relativ hoher Gasströme (bis etwa 10 ml/min) direkt in die Ionenquelle zwecks Ausschaltung jedes Trennungsverlustes; sehr schneller Massendurchlauf, ent-

<sup>1</sup> K. GROB, G. GROB und H. JÄGGI, *Chromatographia*, im Druck (I. Teil: Technik der Direkteinspritzung).

sprechend Peaks von 2 bis 3 sec. Durchgangszeit. Leider zwingt heute noch die Empfindlichkeitsbedingung zur Verwendung von Geräten, welche in anderer Hinsicht verglichen mit unserer Zweckbestimmung zu aufwendig sind. Bis heute stammen die einzigen nachgewiesenen Messungen von vollem Wert vom Gerät CH5 der Firma Varian MAT.

Als neue, im Ultraspuenbereich liegende Beispiele werden Arbeiten an den organischen Komponenten «nicht verschmutzter» Luft ( $C_6$  bis  $C_{20}$ ) sowie des Abwassers vorgeführt. Für die Luftanalyse wurden sehr kleine Aktivkohlefilter (besonders hoch aktive Kohle, jetzt erhältlich bei Bender-Hobein AG, Zürich) entwickelt. Die Einzelheiten der Filter und ihrer Extraktion sowie der quantitativen Auswertung sind kürzlich publiziert worden<sup>2</sup>. Mehrere hundert Substanzen werden nachgewiesen, wovon 108 aufgrund ihrer Massenspektren identifiziert wurden. Die quantitativen Befunde reichen von etwa 50 ppb Benzol bis zu etwa 0,001 ppb (d.h. Verdünnung 1:10<sup>12</sup>) für schwerflüchtige Komponenten, wie z.B. die Dimethylnaphthaline.

Leider wird die Gaschromatographie zunehmend durch Aufgaben bedrängt, denen sie grundsätzlich nicht gewachsen ist (ungenügende Flüchtigkeit der Probesubstanzen). Unsere große Hoffnung richtet sich auf eine intensive Entwicklung der Flüssigkeitschromatographie.

<sup>2</sup> K. GROB und G. GROB, *J. Chromatogr.* 62 (1971) 1–13.

Autoreferat

#### Kurzvorträge

B. STRAHLMANN (Bundesforschungsanstalt für Lebensmittel-frischhaltung, Karlsruhe), *Die Anfänge der analytischen Chemie in der Schweiz*

Die wunderbaren Wirkungen der Mineralwässer regten schon früh dazu an, deren Bestandteile zu erforschen. Dieser Reichtum Graubündens hätte vielleicht den Basler LEONHARD THURNEYSSER (1530–1596) gelockt, wenn er nicht gezwungen gewesen wäre, an andern Orten sein Glück zu suchen. Bereits 1572 gab er in seinem Buche *Pison* eine auf alchemistischer Phantasie und doch schon auf eigenen Beobachtungen – u.a. der Flammenfärbung verschiedener Elemente – beruhende Anleitung zur Untersuchung von Mineralwässern. Auch der Basler CHRISTOPH GLASER (1615–1678), dessen 1663 erschienenes Werk die Fesseln alchemistischer Mystik abstreifte, war nicht in seiner Heimat tätig. ROBERT BOYLE (1627 bis 1691) der die Begriffe «Analyse» und «Reagens» schuf, hatte nur lockere Beziehungen zur Schweiz; er weilte in seiner Jugend in Genf.

Die aufkommende Kunst der chemischen Analyse wurde in der Schweiz zuerst von den Apothekern gepflegt. In Genf traten PIERRE FRANÇOIS TINGRY (1743–1821), NICOLAS THÉODORE DE SAUSSURE (1767–1845), AUGUSTIN ARTHUR DE LA RIVE (1801–1873) und JEAN BAPTISTE DUMAS (1800–1884) hervor. Im Laufe der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts nahmen die Akademien und Universitäten den chemischen Unterricht auf. In Bern lehrte von 1821 an CARL EMANUEL BRUNNER (1796 bis 1867), der u.a. zur Stärkeanalyse deren Verbrennung in Sauerstoff anwandte. An die 1833 in Zürich gegründete Universität wurde CARL LÖWIG (1803–1890) aus Heidelberg berufen, der sich zunächst der Analytik verschiedener Mineralwässer widmete. Das in Zürich nach seinen Plänen erbaute Laboratorium wetteiferte mit dem LIEBIGS. Aus der Reihe der Schüler LIEBIGS seien BRAN CHARLES GALLISARD DE MARIGNAC (1817 bis 1894), später in Genf, JOSEPH SCHILD (1824–1866), später in Bern, und ADOLF VON PLANTA (1820–1895), von Reichenau bei Chur, erwähnt. VON PLANTA ließ im Schloß Reichenau 1852 vom ersten Chemielehrer in Chur, GEORG MOSMANN, ein privates Laboratorium einrichten, in dem auch AUGUST KEKULÉ (1829–1896) tätig war. Dieses Laboratorium ist heute noch im gleichen Zustand wie vor 100 Jahren erhalten und sollte un-

bedingt erhalten bleiben. Es zeigt, unter welchen Bedingungen und mit welchen, heute primitiv erscheinenden Apparaturen beachtenswerte Analysenergebnisse erreicht wurden.

Basel gewann 1828 den Württemberger CHRISTIAN FRIEDRICH SCHÖNBEIN (1799–1868) und mit ihm in der chemischen Forschung weltweites Ansehen. 1861 konnte SCHÖNBEIN durch einen Vortrag über durch die Haarröhrchenanziehung des Papiers hervorgebrachte Trennungswirkungen seinen Schüler CHRISTOPH FRIEDRICH GOPPELSROEDER (1837–1919) zu vielen Untersuchungen über die «Kapillaranalyse» anregen. GOPPELSROEDER, der die Papierstreifen in die Lösungen tauchte, konnte durch verschiedene Techniken bereits beachtenswerte Trennungen und Nachweise erzielen. Die entscheidende Rolle der Adsorption erkannte MICHAEL SEMENOWITSCH ZWETT (1872 bis 1919) – er war in jungen Jahren auch in der Schweiz –, der 1906 die «chromatographische Adsorptionsanalyse» schuf. Die «Papierchemie» GOPPELSROEDERS wurde in der Schweiz vereinzelt eingesetzt. Sie erhielt erst nach 1944, als CONSDEN, GORDON und MARTIN durch Einsatz des Fließmittels das Verfahren entscheidend verbessert hatten, die von GOPPELSROEDER prophezeite Bedeutung.

Autoreferat

M. CHAMBON (Laboratoire de contrôle de la Société d'Assistance Technique pour les Produits Nestlé, La Tour de Peilz), *Problèmes analytiques posés par la recherche et le dosage des aflatoxines*

Les aflatoxines sont des mycotoxines produites par quelques souches de moisissures – *Aspergillus flavus* LINK ex FRIES, *Aspergillus parasiticus*, *Penicillium puberulum* – dont les principales caractéristiques sont: leur point de décomposition élevé, leur structure de dérivés difurano-coumarines, leur intense fluorescence sous l'éclairage d'une lampe à mercure, leur très haute toxicité.

Les quatre principales aflatoxines ( $B_1$ ,  $B_2$  à fluorescences bleues,  $G_1$ ,  $G_2$  à fluorescences vertes) posent un certain nombre de problèmes analytiques qui sont les suivants:

- Recherche des conditions optimales de séparation par chromatographie sur couche mince: les phases mobiles les plus adéquates sont acétone-chloroforme (10–90) et la phase supérieure du mélange benzène-éthanol-eau (45–35–19) décanté une nuit, la phase inférieure servant à équilibrer l'atmosphère de la cuve.
- Seuls les gels de silice suivants ont donné de bonnes séparations: Macherey-Nagel G–HR, Schuchardt DS-5, Riedel-de Haën D.
- Recherche de standards individuels d'aflatoxines: Parmi quatre fournisseurs, Makor Chemicals Ltd, P.O. Box 6570, Jérusalem, Israël a fourni jusqu'à ce jour les standards les meilleurs.
- Confirmation de la présence des aflatoxines par formation de dérivés. Deux sortes de dérivés chimiques peuvent être obtenus sur la double liaison du groupement dihydrofurane, les aflatoxines hydroxylées ( $B_{2a}$  et  $G_{2a}$ ) d'une part et les aflatoxines acétylées d'autre part. Les premières sont obtenues, soit par action de l'acide trifluoroacétique, soit par action de l'acide formique (90%) en présence de chlorure de thionyle redistillé. Les secondes sont formées en milieu anhydre par action d'acide acétique et de chlorure de thionyle redistillé. Il est aussi possible de préparer des dérivés photochimiques par irradiation sous la lumière UV: seules les aflatoxines  $B_1$  et  $G_1$  donnent des produits de dégradation de structure encore inconnue.
- Dosage quantitatif des aflatoxines: la concentration des solutions pures d'aflatoxines est mesurée directement par spectrophotométrie à 350 nm. La fluorodensitométrie permet d'explorer les plaques de couche mince par excitation à 365 nm et émission vers 430–450 nm et de tracer une courbe d'étalonnage.

Autoreferé

H. TANNER (Eidgenössische Forschungsanstalt Wädenswil), *Ein Fall von Weinkontamination durch industriebedingte Emissionsprodukte*

Die in einem neuangelegten bundeseigenen Rebberg gekelterten Weine sowie die daraus bereiteten Weindestillate erwiesen sich infolge ihres fremdartigen Geruches und Geschmackes als untrinkbar und deshalb als unverkäuflich. Anhand von umfangreichen Untersuchungen konnte nun gezeigt werden, daß die im Wein aufgefundenen Fremdstoffe (etwa 200 µg/l phenolische Komponenten) eindeutig aus der Abluft eines in der Nähe des Rebberges gelegenen Drahtisolierwerkes stammen. (Pro Jahr werden in diesem Betrieb etwa 40 t phenolische Komponenten verdampft!) Luftmessungen, ausgeführt im Areal der Fabrik und im Rebberg, führten nach Kupplung der in alkalischer Lösung aufgefangenen phenolischen Komponenten zu roten Azofarbstoffen. Diese letzteren wurden anschließend dünnstichtchromatographisch aufgetrennt; die dabei erhaltenen Flecken waren sowohl für die Fabrik- wie die Rebbergluft identisch. Die aus dem Wein und dem Weinbrand isolierten Fremdstoffe waren ihrerseits wieder identisch mit den in der Abluft gefundenen Komponenten. Bei den für den Fremdgeschmack verantwortlichen Verbindungen handelt es sich um in den meisten Phenolen und Kresolen vorkommende Verunreinigungen phenolischer Natur.

Im Sinne des Umweltschutzes für Mensch und Pflanze werden geeignete Maßnahmen vorgeschlagen, welche die Eliminierung der Kontaminationsquellen ermöglichen. *Autoreferat*

E. C. PIEPER (Perkin-Elmer AG, Zürich), *Ein neues vollautomatisches Gaschromatographie-Instrumentensystem von Perkin-Elmer*

Es wurde ein neues Gaschromatographiesystem beschrieben, das den automatischen Ablauf einer Analyse vom Moment der Dosierung bis zum Ausdrucken des endgültigen Analysenberichtes ermöglicht.

Das Datensystem wurde speziell für die Gaschromatographie entwickelt. Es gibt dem Benutzer größte Flexibilität bei einfachster Bedienung. Die vom Gaschromatographen produzierten Signale werden mit höchster Genauigkeit erfaßt.

Das entstehende Analogsignal wird direkt am Gaschromatographen in einer «Interface»-Einheit in ein Digitalsignal umgesetzt und dem Prozessor als solches zugeführt. Ein Zwischenschalten von Integratoren ist unnötig. Retentionszeiten, Peakflächen und wirkliche Nulllinie werden durch den Prozessor «post mortem» und nicht im Flug bestimmt. Der Prozessor bestimmt relative Retentionszeiten und stoffspezifische Faktoren, die für das Erhalten eines endgültigen Analysenberichtes notwendig sind, automatisch. *Autoreferat*

P. ANDEREGG (Agrikulturchemisches Institut der ETH Zürich), *Bildung von 5-Methyl-4-hydroxy-3-furanon und Alginetin aus Pentosen und Vitamin C*

Sowohl Pentosen wie auch Vitamin C werden bereits unter relativ milden Bedingungen dehydratisiert, wobei sich u. a. Monomethylfurenidon und Alginetin bilden.

Die Bildung der beiden Substanzen verläuft am besten beim Erhitzen auf 80 bis 95°C in Phosphat- oder Acetatpuffer bei pH 3,5 bis 4,5.

Bei den Pentosen ist die Ausbeute an beiden Verbindungen sowie ihr Verhältnis auch abhängig von der Art des Pentosezuckers. *Autoreferat*

A. L. PRABUCKI (Eidgenössische Technische Hochschule Zürich), *Untersuchungen zur Identifizierung von Fleisch verschiedener Tierarten*

Es wird eine Methode zur Identifizierung von Fleisch verschiedener Tierarten vorgestellt, die auf dem gaschromatographisch ermittelten Fettsäuremuster des Fleischfettes basiert. Das Verhältnis der gesättigten und einfach ungesättigten Fettsäuren mit 14 bis 18 Kohlenstoffatomen zueinander im Fleischfett dient als Untersuchungskriterium. Die Methode ist besonders zur Identifizierung von Wildfleisch, insbesondere in marinierten Spezialitäten, geeignet, bei denen immunochemische Untersuchungsverfahren vielfach nicht anwendbar sind. Anhand von Beispielen wird die Methode erläutert.

*Autoreferat*

F. OSMAN-ISMAIL und J. SOLMS (Agrikulturchemisches Institut der ETH Zürich), *Über die Bildung von Einschlußverbindungen der Kartoffelstärke mit Aromastoffen*

Stärkesuspensionen wurden bei 90°C mit steigenden Mengen an Aromastoffen (*l*-Menthol, *n*-Caprinsäure, 1-Decanol,  $\beta$ -Pinen) versetzt und langsam abgekühlt. Es bildeten sich unlösliche Einschlußverbindungen variabler Zusammensetzung. Bildung und Zusammensetzung der Komplexe und die mögliche Bedeutung für stärkereiche Lebensmittel wurden diskutiert.

*Autoreferat*

P. DÜRR (Agrikulturchemisches Institut der ETH Zürich), *Die Eignung von Milchproteinen zur Herstellung proteinreicher Teigwaren*

Die Untersuchungen befaßten sich mit der Beschaffenheit des Rohmaterials Protein und dessen Einfluß auf die Eigenschaften des Endproduktes Teigwaren. Spaghetti als Testobjekte werden beurteilt auf Grund der Wasseraufnahme und des Substanzverlustes beim Kochen, eines Bißtestes mit dem Instron-Materialprüfgerät, einer Degustation sowie morphologischer Untersuchungen an färbereich differenzierten Dünnschnitten gekochter Muster. Im wesentlichen wurden folgende Milchproteine verwendet: Labcasein, Säurecasein, Natriumcaseinat, die hitzegefällten Albumine und Globuline der Molke sowie Buttermilchzieger. An ein Proteinpräparat zur Einarbeitung in Teigwaren müssen folgende Forderungen gestellt werden:

- Proteingehalt möglichst hoch
- praktisch frei von Zuckern (Milchproteine frei von Lactose)
- nicht irreversibel koaguliert, also möglichst nativ
- möglichst wasserlöslich oder mindestens gut quellbar
- durch Kochen koagulierbar
- geruchlich und geschmacklich neutral
- Farbe weiß oder leicht gelblich

Es ist neben vitalem Weizenkleber vorderhand nur ein Protein verfügbar, das allen diesen Forderungen nachkommt. Es ist das Eiklarpulver, das aber zur Proteinanreicherung aus preislichen Gründen außer Betracht fällt. Von den verfügbaren Milchproteinen genügen Säurecasein, Natriumcaseinat und Buttermilchzieger den gestellten Forderungen zwar nicht ganz, sind aber brauchbar. Schlechtere Bißfestigkeit und erhöhte Schleimigkeit können durch Zusatz von 1 bis 2% Eiklarpulver oder entsprechender Menge Vollei weitgehend korrigiert werden. Ideal wäre ein Totalproteinkonzentrat aus der Milch, lactosefrei und schonend sprühgetrocknet, mit den noch koagulierbaren Molkenproteinen.

*Autoreferat*

A. SCHÜRCH (Institut für Tierernährung der ETH Zürich), *Gedanken zur Ernährung einer wachsenden Erdbevölkerung* (kein Manuskript eingegangen).

## Biochemische Vereinigung Bern

September 10, 1971

W.R. McCURE (Max-Planck-Institut für Biophysikalische Chemie Göttingen, BRD), *Properties and Regulation of Rat Liver Pyruvate Carboxylase*

Pyruvate carboxylase [pyruvate: CO<sub>2</sub> ligase (ADP) EC 6.4.1.1] has been purified to near homogeneity from rat liver mitochondria. It sedimented as a single peak in the ultracentrifuge,  $s_{20,w}^0 = 15$  S, and migrated as a single band on SDS acrylamide gels. The protomer molecular weight was  $1.3 \cdot 10^5$ . The native enzyme contained both biotin and tightly bound manganese.

In addition to substrates the reaction required the presence of acetyl CoA, magnesium in excess of Mg ATP, and a monovalent cation. The function of the cations was discussed on the basis of experiments in which the substrates were varied at fixed levels of the metal activators. Variation of the allosteric activator, acetyl CoA, resulted in sigmoid saturation curves that were marked functions of pH, temperature, and ionic strength.

The substrate kinetics of the forward reaction were examined at saturating concentrations of acetyl CoA, Mg<sup>++</sup>, and K<sup>+</sup>. The results were discussed in terms of a two-site ping-pong mechanism. The enzyme-biotin-CO<sub>2</sub> intermediate is formed at one site accompanied by the cleavage of Mg ATP. Because of its attachment to the enzyme by a carbon chain, the biotin-CO<sub>2</sub> can swing to the second site where pyruvate is carboxylated to form oxalacetate and free enzyme.

The ATP  $\rightleftharpoons$  ADP and ATP  $\rightleftharpoons$  P<sub>i</sub> isotope exchange reactions displayed a similar kinetic dependence on acetyl CoA, Mg<sup>++</sup>, K<sup>+</sup>, and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> as the overall forward reaction. These two exchanges occurred at the same rate indicating a rapid equilibrium addition of Mg ADP and P<sub>i</sub>. The pyruvate  $\rightleftharpoons$  oxalacetate exchange was partially dependent on acetyl CoA and added cations. These results were the basis for a proposed concerted mechanism for the carboxylation of biotin.

The regulatory properties of this enzyme were studied at pH 7.3, 37°, and 80 mM KCl. It was concluded that pyruvate and acetyl CoA concentrations are mainly responsible for determining *in vivo* activity. The concentration of Mg<sup>++</sup> may also be regulatory, but inhibition by Mg ADP or Ca<sup>++</sup> was not considered significant. Malonyl CoA, succinyl CoA, acetoacetyl CoA, and CoA had a negligible effect on reaction velocity at rate limiting acetyl CoA. The general conclusion was that pyruvate carboxylase activity is significant during periods of gluconeogenesis, lipogenesis, and tricarboxylic acid cycle activity.

These experiments were performed in the laboratory of Prof. H.A. LARDY, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin, U.S.A.; and were supported by grants from the National

Institutes of Health and the National Science Foundation.

A more detailed discussion of the results will be found in W.R. McCURE and H.A. LARDY, *J. Biol. Chem.* 246 (1971) 3591.  
Summarized by the author

## Seminar über Reaktionsmechanismen in der anorganischen Chemie

19. bis 25. September 1971

Das Übereinkommen zwischen den Westschweizer Kantonen sowie dem Kanton Bern über den Unterricht in Chemie auf dem Nachdiplomniveau (3<sup>e</sup> cycle) sieht unter anderem die Organisation einwöchiger Seminarien über Spezialgebiete in den verschiedenen chemischen Disziplinen vor. Nachdem im Sommer 1970 ein solches Seminar in organischer Chemie durchgeführt wurde, fiel die Themenwahl dieses Jahr auf das Studium der Reaktionsmechanismen in der anorganischen Chemie. So fanden sich am 19. September rund sechzig Professoren, Assistenten und Doktoranden der anorganischen und analytischen Institute der Universitäten Bern, Fribourg, Genf, Lausanne, Neuchâtel und der EPFL in Les Rasses im Waadtland Jura zusammen, um gemeinsam mit drei ausländischen Dozenten und deren Assistenten einen Themenkreis zu studieren, der in der letzten Zeit einen großen Aufschwung erlebt hat, in manchen Lehrplänen aber noch fehlt. Professor U. BELLUCCI von der Universität Bologna behandelte an typischen Beispielen die große Vielfalt der Reaktionsmöglichkeiten bei Substitutionsreaktionen. Dabei widmete er der Chemie der Pt<sup>II</sup>-Komplexe besondere Aufmerksamkeit. Professor A.G. SYKES von der Universität Leeds sprach über die Mechanismen bei Redoxreaktionen in Lösung. Professor P. DAY von der Universität Oxford schließlich behandelte das Thema der Verbindungen mit gemischter Wertigkeit. In Übungen wurde jeweils nachmittags und abends der am Morgen in den Vorlesungen vorgetragene Stoff vertieft.

Daß diese Seminarien bei allen Teilnehmern und den eingeladenen Dozenten soviel Anklang gefunden haben, liegt sicher nicht nur in der Bereicherung auf wissenschaftlicher Ebene. Die vielseitigen Probleme, die sich der Universität sowohl im Unterricht wie in der Forschung stellen, machen heute das Gespräch zwischen Vertretern gleicher Institute verschiedener Universitäten zu einer Notwendigkeit. Das eben zu Ende gegangene Seminar hat dazu reichlich Gelegenheit geboten. Es darf damit festgehalten werden, daß hier eine äußerst glückliche Form gefunden wurde, einerseits gewisse Lücken im Fachunterricht mit verhältnismäßig geringem Aufwand auszufüllen und andererseits engen Kontakt zwischen den verschiedenen Universitätsinstituten sowie mit ausländischen Fachvertretern herzustellen. So kann es nur begrüßt werden, wenn die verantwortlichen Stellen eine Erhöhung der Zahl dieser Seminare auf jährlich zwei oder drei für eine nahe Zukunft vorsehen.

K. Bernauer

## Chronik

### 75 Jahre Hoffmann-La Roche

Mit einem viel beachteten Symposium zum Thema «Das herausgeforderte Leben» feierte die Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. AG in Basel ihr 75jähriges Bestehen. Hervorragende Persönlichkeiten aus verschiedenen Wissensgebieten, darunter drei Nobelpreisträger, ALEXANDER TODD (Chemie), SALVATORE LURIA (Medizin) und JOSHUA LEDERBERG (Genetik), fanden sich zusammen, um den Standort der heutigen biomedizinischen Forschung zu umreißen, daraus erwachsende menschliche Probleme genauer zu formulieren und vordringliche Aufgaben der Forschung für die nähere Zukunft aufzu-

zeigen. Die Vorträge werden in Buchform voraussichtlich gegen Jahresende veröffentlicht werden.

In einer Sondernummer der *Roche-Zeitschrift* hat Dr. HANS FEHR einen umfassenden Überblick über Anfänge und Entwicklung der großen Basler Chemiefirma gegeben. Dieser Schrift entnehmen wir folgendes über die Gründungszeit der Firma Hoffmann-La Roche.

Die meisten pharmazeutischen Unternehmungen der Gegenwart sind aus chemischen Fabriken mit anderer Produktionsrichtung im Zuge der Diversifizierung entstanden. Dies gilt namentlich auch für die Basler Firmen CIBA, Geigy und San-



doz, die alle ursprünglich Textilfarbstoffe herstellten. Im Gegensatz dazu ist Hoffmann-La Roche eine «Spontangründung», das Resultat einer leitenden Idee, einer unternehmerischen Konzeption. Die Gründungsgeschichte der Unternehmung ist daher fast identisch mit der Lebensgeschichte des Gründers, FRITZ HOFFMANN-LA ROCHE.

Fritz Hoffmann wurde am 24. Oktober 1869 als Sohn eines begüterten Basler Handelsherrn, Friedrich Hoffmann-Merian, geboren. Sowohl in väterlicher als auch in mütterlicher Linie war er Sproß alteingesessener Familien. Sein Vater war in der Textilwirtschaft tätig. Auf Wunsch der Eltern sollte Fritz eine wissenschaftliche Laufbahn einschlagen. Die Schulleistungen des jungen Hoffmann waren aber wenig überzeugend. Die akademischen Aspirationen wurden daher begraben, und Fritz Hoffmann absolvierte mit Erfolg eine Lehre im Bankhaus A. Piguet & Cie. in Yverdon. Eine zweite Lehre führte den jungen Mann direkt in die Branche, der er fortan sein Lebenswerk widmen sollte. Er trat im Alter von 21 Jahren nochmals eine zweijährige Lehrzeit in der Drogen- und Kolonialwarenhandlung Bohny, Holliger & Cie. in Basel an. Es folgten Aufenthalte in London und Hamburg. Im Jahre 1893 beteiligte sich Fritz Hoffmanns' Vater mit einer Kommandite von 200 000 Franken an der Drogerie Bohny, Holliger & Cie. und ermöglichte es auf diese Weise dem Sohn, in leitender Stellung mit Prokura in seine ehemalige Lehrfirma zurückzukehren. Ein Jahr später heiratete Fritz Hoffmann die Tochter einer bedeutenden Basler Familie, Adèle La Roche. An der Grenzacherstraße, dem heutigen Standort des Roche-Stammhauses, hatte sich die Firma Bohny, Holliger & Cie. im Jahre 1889 ein kleines chemisches Laboratorium angegliedert, in dem Extrakte, Tinkturen, verschiedene galenische Präparationen sowie Leinölfirnis und Bodenwische hergestellt wurden. Die Leitung dieser kleinen Fabrik lag in den Händen eines aus München stammenden Apothekers, MAX CARL TRAUB. Diesem Nebenbetrieb widmete Fritz Hoffmann alsbald sein ganzes Interesse, und 1894 verbanden sich Hoffmann und Traub zu einer Kommanditgesellschaft. Offensichtlich konzentrierten die neuen Inhaber ihre Tätigkeit sofort auf den pharmazeutischen Bereich. In diesen ersten Jahren entwickelte der junge Hoffmann eine geradezu hektische Aktivität. Max Carl Traub vermochte ihm nicht zu folgen und wünschte bald aus der Kommanditgesellschaft auszuseiden. Unter dem Datum des 2. November 1896 wurde im Basler Handelsregister die folgende mündliche Erklärung amtlich notifiziert: «Fritz Hoffmann-La Roche und Fritz Hoffmann-Merian, beide von und in Basel, haben unter der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co. in Basel eine Kommanditgesellschaft eingegangen, welche mit dem 1. Oktober 1896 begonnen und Aktiven und Passiven der erloschenen Firma Hoffmann, Traub & Co. übernommen hat». Die Roche-Geschichte im engeren Sinn begann also am 1. Oktober 1896.

Die unternehmerische Idee Fritz Hoffmanns muß aus der Situation der Zeit heraus verstanden werden: Die medizinischen Disziplinen waren im Begriff, sich immer mehr in der modernen Wissenschaft zu verankern, indem sie die rationalen Überlegungen und genauen Untersuchungsmethoden der Naturforschung übernahmen. Die Chemie war als einzige Naturwissenschaft zur Trägerin eines Industriezweiges geworden. Sie hatte weite Gebiete der organischen Chemie erobert und dadurch Brücken zur medizinischen Wissenschaft geschlagen. Heilmittel wurden allerdings noch immer zum weitaus größten Teil vom Arzt individuell verschrieben und vom Apotheker in Handarbeit von Fall zu Fall konfektioniert. Fritz Hoffmann erkannte mit klarem Blick die Möglichkeiten dieser Ausgangslage: Industriell hergestellte, in Qualität und Dosierung immer gleiche und durch einen bekannten Fabrikanten garantierte Heilmittel bedeuteten einen klaren Fortschritt.

Von dieser Überzeugung ließ er sich auch durch Schwierigkeiten und Mißerfolge nicht abbringen, die dem aufstrebenden Unternehmen nicht erspart blieben. Die Zukunft sollte ihm recht geben. Schon vor dem Ersten Weltkrieg lassen sich Spu-

ren fast aller wichtigen Arbeitsgebiete der heutigen Firma nachweisen. Ein breites und solides Fundament wurde schon damals gelegt. Vor allem aber gelang es Fritz Hoffmann-La Roche, die Anerkennung der medizinischen Welt zu erwerben.

Während die Leitung des Grenzacher Werkes in den Händen hervorragender Mitarbeiter lag, befaßte sich Hoffmann intensiv mit dem Konzernausbau. Überall im Ausland entstanden Roche-Niederlassungen. Die wichtigsten Marksteine waren die Gründung der Roche-Gesellschaft in New York im Jahre 1905 und in Petersburg im Jahre 1910. Der Ausbruch des Ersten Weltkrieges hemmte dann aber die Aktivität der Firma in jeder Beziehung und brachte schwere Verluste in den kriegsführenden Ländern. Mit dem Ausbruch der Russischen Revolution ging auch noch schlagartig der ganze russische Markt, der zeitweise einen Fünftel der Verkäufe ausgemacht hatte, verloren. Diese Rückschläge brachten die Hoffmann-La Roche & Co. an den Rand des Zusammenbruchs. Nur noch die Beschaffung größerer Beträge an frischem Eigenkapital konnte das Geschäft retten. Die Lösung brachte die Überführung der Kommanditgesellschaft in eine Aktiengesellschaft. Sie erfolgte im April 1919. Vom Grundkapital von 4 Millionen erhielt Fritz Hoffmann für seinen Apport 3 Millionen, die vierte Million brachten Hoffmanns Schwager, RUDOLF ALBERT KOEHLIN-HOFFMANN, Präsident der Basler Handelsbank, Dr. EMIL C. BARELL und zwei weitere enge Mitarbeiter Hoffmanns auf. Das Präsidium der Aktiengesellschaft übernahm Koechlin. Fritz Hoffmann behielt als Delegierter und Vizepräsident die aktive Leitung. Seine engsten Mitarbeiter seit der Gründung, Dr. Barell und EDUARD HENTZ sowie ein Vetter von Fritz Hoffmann, ALBERT A. HOFFMANN, wurden zu Direktoren ernannt. Weiter trat Dr. ALFRED WIELAND-ZAHN, der juristische Berater von Fritz Hoffmann, in den Verwaltungsrat ein. Diese Equipe leitete den Wiederaufbau ein. Die Führung übernahm nun Dr. Emil Barell, denn Fritz Hoffmanns Gesundheit war durch die Belastungen der Kriegs- und Krisenzeit beeinträchtigt. Seit dem Frühjahr 1919 litt er an einer schweren Nierenerkrankung, der er am 18. April 1920 erlag. Den Wiederaufstieg seiner Unternehmung aus dem tiefen Wellental hat er nicht mehr erlebt.

#### Ehrungen

**Flückiger-Medaille.** Der Schweizerische Apotheker-Verein hat im Rahmen der diesjährigen Ipharmex die seit 1892 etwa alle fünf Jahre verliehene goldene Flückiger-Medaille Prof. Dr. EGON STAHL überreicht. Professor STAHL ist Direktor des Instituts für Pharmakognosie und analytische Phytochemie an der Universität des Saarlandes in Saarbrücken. Die Auszeichnung wurde ihm für seine grundlegenden Arbeiten in der Entwicklung, Methodik und Anwendung der Dünnschicht-Chromatographie verliehen. Er hatte die wesentlichen Vorteile dieses Verfahrens aufgezeigt, und die von ihm entwickelte Praxis wird hauptsächlich bei der industriellen Serienkontrolle von Arzneimitteln an Ausgangsmaterialien, Halb- und Fertigprodukten sowie bei der Identifikation und Analyse von Arzneistoffen in Kontroll-Laboratorien und Apotheken angewendet.

**Abraham-Gottlob-Werner-Medaille.** Dr. FRITZ LAVES, Professor für Kristallographie und Petrographie an der ETH Zürich, ist an der Jahresversammlung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Kiel deren höchste wissenschaftliche Auszeichnung, die Abraham-Gottlob-Werner-Medaille, für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Strukturen von metallischen Verbindungen und Feldspäten verliehen worden.

**Nobelpreis für Medizin.** Der diesjährige Nobelpreis für Medizin ist dem amerikanischen Hormonforscher EARL WILBUR SUTHERLAND, Professor für Physiologie an der Vanderbilt-Universität in Nashville (Tennessee), zugesprochen worden. SUTHERLAND entdeckte die zyklische Adenylsäure, eine Schlüsselverbindung bei der Steuerung und Kontrolle der Hormone.

Der Funktionsmechanismus der verschiedenen Hormone war bis vor kurzem noch ein Rätsel. Dank der Arbeit von Dr. SUTHERLAND kann man heute die allgemeine Wirkungsweise vieler Hormone verstehen.

**Nobelpreise für Chemie und Physik.** Der in Hamburg geborene kanadische Wissenschaftler GERHARD HERZBERG, emeritierter Abteilungsleiter für reine Physik beim nationalen Forschungsrat in Ottawa, ist von der Schwedischen Akademie der Wissenschaften mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet worden. Damit würdigte die Akademie seinen Beitrag zum Wissen über die elektronische Struktur und die Geometrie der Moleküle. – Der Nobelpreis für Physik ging an den Londoner Professor DENNIS GABOR, Imperial College of Science and Technology. Professor GABOR ist für seine Erfindung und Entwicklung der holographischen Methode, mit der zweidimensionale Bilder dreidimensional dargestellt werden können, ausgezeichnet worden.

**Universität Bern.** Zum Ordinarius für anorganische Chemie wurde gewählt: Prof. Dr. ERNST SCHUMACHER, zur Zeit Forschungsdirektor der Ciba-Geigy Photochemie AG in Fribourg. Bis 1964 war Professor SCHUMACHER Ordinarius für anorganische Chemie an der Universität Zürich. Er wird sein neues Amt am 1. Oktober 1972 antreten.

**Neuer Chemie-Studienplan.** Die philosophisch-naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Bern hat einem neuen Chemie-Studienplan zugestimmt, der mit dem begonnenen Wintersemester in Kraft tritt. Danach werden die bisherigen zwei Nebenfachprüfungen durch zwei Vordiplomprüfungen ersetzt. Das Grundstudium bis zum zweiten Vordiplom erfordert 5 Semester und ist für alle Chemie-Studierenden gleich. Im Diplom-Studium (weitere 4 Semester) kann mit der Spezialisierung begonnen werden. Es stehen folgende Richtungen zur

Wahl: anorganische Chemie, physikalische Chemie, organische Chemie und Biochemie. Mit dem Diplom kann in einem freigeählten Gebiet der Chemie doktortiert werden. Die neue Examensordnung ist durch Regierungsratsbeschluss legalisiert worden. Sie entspricht übrigens den Empfehlungen der Studienplan-Kommission der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft (vgl. *Chimia* 24 [1970] 160).

**Universität Zürich.** Auf Beginn des Wintersemesters 1971/72 haben sich an der Philosophischen Fakultät II habilitiert: Dr. ROBERT FITTLER für das Gebiet der Mathematik; Dr. HANS H. MÜLLER für das Gebiet der Experimentalphysik; Dr. TONI SCHNEIDER für das Gebiet der Festkörperphysik; Dr. PETER TRUOEL für das Gebiet der Experimentalphysik.

**Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.** Der Bundesrat hat Dr. sc. techn. PAUL RYS, Oberassistent am Technisch-Chemischen Laboratorium, zum Assistenzprofessor für Farbstoff- und Textilchemie gewählt. – Zum neuen ordentlichen Professor für Verfahrenstechnik wurde Dr. sc. techn. FRITZ WIDMER, Lehrbeauftragter für das Gebiet der Berechnung und Konstruktion verfahrenstechnischer Apparate, gewählt. – Es haben sich habilitiert: Dr. HANS TH. AUERBACH für das Gebiet Reaktortheorie; Dr. HASSAN A. NOUR ELDIN, Leiter des Hybridrechnenzentrums, für das Gebiet Automatik, insbesondere computergesteuerte Anlagen; Dr. HANSULI WEHRLI, wissenschaftlicher Mitarbeiter am Laboratorium für organische Chemie, für das Gebiet Chemie organischer Naturstoffe.

**Technikum Winterthur.** Auf den 1. November 1971 wurde Professor Dr. WILFRIED PROKOP zum Hauptlehrer für Mathematik gewählt. Als Hauptlehrer für Werkstofftechnik wurde Dr. Ing. FRIEDRICH-WILHELM DEHMELT gewählt.

**Technikum Burgdorf.** Nach langjähriger, erfolgreicher Lehrtätigkeit ist Dr. FRITZ HOFER, Lehrer für Mathematik, im Alter von 59 Jahren gestorben.

## Informationen

### Vorträge

**Basler Chemische Gesellschaft.** 18. November: Prof. Dr. D. ARIGONI (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), Neues über die Biosynthese von mevalonoiden Naturstoffen. – 2. Dezember: Prof. Dr. E. HEILBRONNER (Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel), Neuere Ergebnisse der Photoelektron-Spektroskopie organischer Moleküle. – 16. Dezember: Prof. Dr. G. HARTMANN (Institut für Biochemie der Universität Würzburg), Reaktivierung denaturierter Enzyme (jeweils 17 Uhr 15 im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie).

**Berner Chemische Gesellschaft.** 10. Dezember: Prof. Dr. P. VON TAVEL (Theodor-Kocher-Institut der Universität Bern), Die Trennung hochmolekularer Verbindungen mit flüssigen Phasenpaaren (17 Uhr 15 im großen Hörsaal des Anorganisch-Chemischen Institutes).

**Chemische Gesellschaft Freiburg.** 30. November: PD Dr. J. SEIBL (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), Massenspektrometrische Untersuchungen von Ionenreaktionen in Gasphase. – 14. Dezember: Prof. Dr. J. H. VAN DER WAALS (Universität Leiden, Niederlande), Thema noch nicht bekannt (jeweils 17 Uhr 15 im großen Hörsaal des Chemischen Instituts der Universität).

**Chemische Gesellschaft Zürich.** 1. Dezember: Professeur J. TROE (Institut de chimie physique de l'EPF, Lausanne), Thermische und photochemische Dissoziationsprozesse. – 15. Dezember: Profess. Dr. J. H. VAN DER WAALS (Universität Leiden, Niederlande), Magnetic Resonance without a Magnet in Organic Crystals (18 Uhr 15 im Hörsaal D2 der Chemischen Laboratorien der ETH).

**Société Vaudoise des Sciences Naturelles – Section Chimie.** 17 novembre: G. OHLOFF (directeur scientifique de Firmenich & Cie., Genève), Stéréochimie et Caractère Organoleptique. – 1<sup>er</sup> décembre: Professeur P. TEYSSIE (Laboratoire de chimie macromoléculaire et de catalyse organique de l'Université de Liège), Les  $\mu$ -Oxoalcoyloxydes Bimétalliques: une nouvelle classe de catalyseurs solubles pour la polymérisation et la synthèse organique. – 15 décembre: GÜNTHER WILKE (directeur à l'Institut Max-Planck, Mülheim/Ruhr), Nickel Hydrides, Alkyls and Allyls as Intermediates in Catalytic Organic Syntheses (17 h. 30 dans l'auditoire B 100 [premier étage] de l'Ecole Polytechnique Fédérale, avenue de Cour 33, Lausanne).

**Photographisches Kolloquium der ETH Zürich.** 18. November: Dr. K. BIEDERMANN (Optisches Institut der TH Stockholm), Bewertung und Behandlung der photographischen Schicht in der Holographie. – 2. Dezember: Dr. R. MEYER (Agfa-Gevaert AG, Leverkusen), Die Erzeugung von Vesikularbildern am Bildsilber photographischer Schichten. – 16. Dezember: Dr. R. DÄNDLIKER (BBC-Forschungszentrum, Dättwil), Die Granulation im Laser-Licht und ihre Anwendungen (jeweils 17 Uhr 15 im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

**Société chimique de Genève.** 16 novembre: Professor F. PORTER (Nobel Prize, Royal Institute, London), Chemistry in Microtime. – 26 novembre: Professeur J. BRENNET (Université de Strasbourg), Reflexion sur l'évolution de l'électrochimie moderne. Cette conférence sera précédée d'un exposé sur l'électrochimie en milieu de sels fondus: renseignements: P. TISSOT (Chimie et électrochimie appliquées, Genève). 17 h. 30, Sciences II.

**Kolloquium für Materialwissenschaften an der ETH Zürich.** Während des Wintersemesters führt das Institut für Materialwissenschaften an der ETH Zürich in Verbindung mit dem Schweizerischen Verband für die Materialprüfungen der Technik (SVMT) wiederum ein Kolloquium für Materialwissenschaften durch. Die einzelnen Veranstaltungen finden jeweils Mittwoch nachmittag 16.15 bis 18.00 Uhr im Großauditorium D28 des Maschinenlaboratoriums, Sonneggstraße 3/Tannenstraße, statt. Der Eintritt ist frei. Für die einzelnen Veranstaltungen werden separate Einladungen versandt. Interessenten, die diese Einladungen zu erhalten wünschen, sind gebeten, dies Herrn Dr. J. HEIERLE, EMPA, Überlandstraße 129, 8600 Dübendorf, mitzuteilen.

**Probleme der Diffusion.** Am 26. November 1971 führen die «Société Suisse pour l'Etude des Traitements Thermiques» und die «Association Suisse pour l'Essai des Matériaux» in Lausanne eine Vortragstagung zum Thema «Diffusionsprobleme» durch. Anfragen und Anmeldungen sind zu richten an P. A. BONNELANCE, rue Marignac 9, 1206 Genève.

**4. Europäisches Symposium «Lebensmittel – Fortschritte in der Verfahrenstechnik der Lebensmittelverarbeitung».** Die Arbeitsgruppe «Lebensmittel» der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen organisiert dieses Symposium vom 25. bis 28. November 1971 in Frankfurt am Main. Proteine, Enzyme und Aromen sollen hauptsächlich behandelt werden. Auskunft erteilt die Gesellschaft Deutscher Chemiker, Geschäftsstelle, Postfach 119075, D-6 Frankfurt am Main 8.

**IUPAC – 8. Internationales Naturstoff-Symposium.** Dieses Symposium wird vom 6. bis 12. Februar 1972 in New Delhi (Indien) stattfinden. Auskunft erteilt Professor S. RANGASWAMI, Secretary, Symposium-Committee, 8th IUPAC-Symposium, Indian National Science Academy, Bahadur Shah Zafar Marg, New Delhi-1 (Indien).

**Internationales Symposium «Computer Chromatography and Associated Techniques».** Dieses internationale Treffen zur Computer-Anwendung in der analytischen Chemie wird vom Institute of Petroleum, Computer Chromatography Discussion Group, der GC-Diskussionsgruppe der G. A. M. S., der Dechema, der Fachgruppe «Analytische Chemie» in der Gesellschaft Deutscher Chemiker und der entsprechenden Computer Discussion Group der USA am 2./3. März 1972 in Mainz durchgeführt. Hauptanliegen des Symposiums ist die Diskussion, wofür über 50% der Tagungszeit vorgesehen sind. Führende Hersteller von Computern und integrierten Systemen werden gleichzeitig im Hilton-Hotel, wo die Tagung stattfinden wird, ausstellen. Die Teilnehmerzahl ist begrenzt, insbesondere die verfügbaren verbilligten Zimmer im Hilton-Hotel. Für Auskunft und Anmeldung wende man sich an Miss SARAH R. BURLETON, Executive Secretary, DC Discussion Group, Institute of Petroleum, 61 New Cavendish Street, London W1M 8AR (England).

**4th International Fermentation Symposium.** In Kyoto (Japan) findet vom 19. bis 25. März 1972 das 4. Internationale Symposium über Gärung statt. Für nähere Auskunft wende man sich an Executive Secretary of the Organizing Committee, 4th International Fermentation Symposium, c/o Department of Fermentation Technology, Osaka University, Yamada-Kami, Suita-shi, Osaka 565 (Japan).

**Abwasserbiologischer Einführungskurs.** An der Bayerischen Biologischen Versuchsanstalt München findet vom 6. bis 10. März 1972 ein Abwasserbiologischer Einführungskurs unter Leitung von Prof. Dr. H. LIEBMANN statt. Für das genaue Programm und weitere Einzelheiten wende man sich an Prof. Dr. H. LIEBMANN, Bayerische Biologische Versuchsanstalt, Kaulbachstraße 37, D-8 München 22.

**Hannover-Messe 1972.** Diese ist auf die Zeit vom 20. bis 28. April 1972 angesetzt. Mit rund 5700 Ausstellern und mehr als 900 zusätzlich vertretenen Firmen wird die Hannover-Messe wiederum zu den bedeutendsten Industriemessen der

Welt zählen. Die Adresse lautet: Deutsche Messe- und Ausstellungs-GmbH, Messegelände, D-3 Hannover.

**Biochemische Analytik 72.** Die Deutsche Gesellschaft für Klinische Chemie, die GDCh-Fachgruppen «Analytische Chemie», «Lebensmittelchemie und gerichtliche Chemie» sowie die Gesellschaft für Biologische Chemie organisieren diese Veranstaltung in München vom 25. bis 28. April 1972. Auskunft erteilt Prof. Dr. H. SCHIEVELBEIN, Nußbaumstraße 20, D-8 München 15.

**17th International Congress of Plastics and Elastomers.** Dieser Kongreß findet vom 10. bis 12. Oktober 1972 in Mailand statt. Gleichzeitig wird eine internationale Schau, «Plast» 72, in Verbindung mit dem Kongreß durchgeführt. Die Adresse für Anfragen und Anmeldung lautet: Dr. LUIGI SATTA, c/o Società Chimica Italiana, Sezione Lombarda, Piazzale R. Morandi 2, I-20121 Milano.

**Neue Zeitschriften.** Der Verlag Gordon & Breach, Science Publishers, New York/London/Paris, kündigt drei neue internationale Zeitschriften an: *International Journal of Polymeric Materials*, Redaktion: H. S. KAUFMAN; *The International Journal of Environmental Studies*, Redaktion: J. ROSE; *Toxicological and Environmental Chemistry Reviews*, Redaktion: R. W. FREI und O. HUTZINGER. Für nähere Auskunft und Prospekte wende man sich an den Verlag Gordon & Breach, Science Publishers, 12 Bloomsbury Way, London W.C.1 (England).

**Journal of the Chemical Society.** Das *Journal of the Chemical Society* und die *Transactions of the Faraday Society* werden im Zuge der Verschmelzung der britischen chemischen Gesellschaften ab 1972 zusammengelegt und reorganisiert. In Zukunft wird es sechs Teile eines neuen *Journal of the Chemical Society* geben.

**Reorganisation des Eidgenössischen Instituts für Reaktorforschung.** Der Bundesrat hat eine Verordnung über die Organisation und den Betrieb des EIR in Würenlingen genehmigt. Im Vergleich zum Übernahmevertrag mit der Reaktor AG vom Jahre 1960 führt die neue Verordnung folgende Neuerungen ein: Neben der Forschung auf dem Gebiete der Atomenergie und der Reaktortechnik werden auch die Dienstleistungen und die Ausbildung als Aufgaben des EIR genannt. Das Tätigkeitsgebiet erstreckt sich vor allem auf die Kernenergie und deren Anwendungen, doch wird ausdrücklich die Möglichkeit in Aussicht genommen, es auf verwandte, nicht-nukleare Gebiete – beispielsweise im Zusammenhang mit Umweltproblemen – auszudehnen. Zur Straffung der Organisation ist als einziges Konsultativorgan nur noch die aus höchstens zwanzig Vertretern der Hochschulen, der an den Aufgaben des Instituts interessierten Amtsstellen sowie der Wirtschaft zusammengesetzte «Beratende Kommission» vorgesehen. Sodann wird eine «Technische Konferenz», bestehend aus Mitarbeitern des Instituts, eingeführt. Sie hat die Direktion in der Programmgestaltung und in der Koordination der Arbeiten zu unterstützen.

**Akademikergemeinschaft Ciba-Geigy.** Die Akademikergemeinschaft Ciba-Geigy ist eine im Februar 1971 gegründete und aus den Akademikerorganisationen der ehemaligen Firmen Ciba und Geigy hervorgegangene Vereinigung, welche die gemeinsamen Interessen der in der Ciba-Geigy AG angestellten Hochschulabsolventen gegenüber der Arbeitgeberfirma vertritt. Die Firma Ciba-Geigy beschäftigt heute im Raume Basel über 2000 Akademiker. Eine Umfrage ergab, daß eine deutliche Mehrheit der Akademiker eine eigene Interessenvertretung als notwendig erachtet. Diese soll als Gesprächs- und Verhandlungspartner zur Geschäftsleitung auftreten, wobei auf der Seite der Akademikergemeinschaft keine Organisation mit gewerkschaftlichen Grundsätzen angestrebt wird.

**European Chemoreception Research Organization.** Seit dem Zweiten Weltkrieg hat die Forschung auf dem Gebiet des Geruchs und Geschmacks in vielen wissenschaftlichen Zentren stark zugenommen. Die Arbeitsweise beider Sinnesorgane be-

ruht auf einer Gruppe verwandter Prozesse, die in einem weiten Bereich von Organismen zwischen Menschen und Bakterien ablaufen und für die der Ausdruck Chemorezeption allgemein eingeführt wurde. Es zeigt sich immer deutlicher, daß die Chemorezeption in ihrer Bedeutung ein besonderes Forschungsgebiet ist, dessen Ergebnisse andere Gebiete der Wissenschaft stark befruchten, das andererseits aber nur durch enge Zusammenarbeit und wirkungsvollen Erfahrungsaustausch der Wissenschaftler verschiedenster Fachrichtungen gedeihen kann. Die gegenwärtige Situation ist aus vielen Gründen jedoch unbefriedigend. Die gegenseitige Information zwischen den einzelnen Fachrichtungen und kreatives Denken erfordern häufige informative Treffen, in denen kleine Gruppen von Spezialisten ihre Ideen in einer entspannten Atmosphäre diskutieren können. Auch die Fülle der Untersuchungsprojekte ist entschieden ein Problem. Da kein Literaturdienst vorhanden ist, ist es schwierig, die heterogene Sammlung von Arbeiten über Chemorezeption zu verfolgen, die in einer sehr großen Anzahl von Zeitschriften veröffentlicht wird. Kurz gesagt: die Wichtigkeit der Chemorezeption und die Vielzahl der Probleme verlangt intensive gemeinsame Bemühungen. Während des Ciba-Foundation-Symposiums über Geruch und Geschmack von Wirteltieren 1969 wurde der Vorschlag gemacht, eine Organisation zu gründen, die die Interessen der Chemorezeptorforschung vertritt. Dieser Vorschlag wurde 1970 während der Sommerschule über den Geruch in Utrecht bei einem Treffen von ungefähr fünfzig Wissenschaftlern befolgt, woraus die ECRO entstand. – Die ECRO hat ein eingetragenes Büro am Collège de France in Paris. Das Gründungskomitee setzt sich aus folgenden Mitgliedern zusammen: Prof. Dr. J. LE MAGNEN (Paris), Präsident; Prof. Dr. E. VON SYDOW (Göteborg), Vizepräsident; T. M. POYNTER, B.Sc., A.R.I.C. (London), ehrenamtlicher Sekretär; Dr. E. SUNDT (Genf), Schatzmeister; Dr. M. G. J. BEETS (Amsterdam); Prof. Dr. J. BOECKH (Regensburg); Dr. K. B. DÖVING

(Oslo). – Die ECRO wurde als eine europäische Organisation mit der Absicht gegründet, in der Anfangszeit ihres Bestehens Kontakte zwischen aktiven Mitgliedern zu fördern. Die Mitgliedschaft ist nicht auf Europäer beschränkt. Jeder, der an der Chemorezeptorforschung und ihrer Anwendung aktiv arbeitet oder interessiert ist, kann Mitglied werden. Der jährliche Beitrag für persönliche Mitglieder beträgt sFr. 30.– (DM 26.–). Studenten können gegen eine reduzierte Gebühr von sFr. 15.– beitreten. – Eines der ersten Vorhaben der ECRO ist, einen Literaturdienst für ihre Mitglieder aufzubauen, in dem Titel und kurze Zusammenfassungen aller Zeitschriften von Bedeutung gesammelt und zur Verfügung gestellt werden. Andere Pläne sehen die Aufstellung eines Beratungsausschusses vor und die Organisation von Symposia, auf denen 20 bis 25 geladene Teilnehmer bestimmte Probleme diskutieren. – Antragsformulare für die Mitgliedschaft können von dem Schatzmeister, Herrn Dr. E. SUNDT, Firmenich & Cie., 39, Case Jonction, 1211 Genf 8 (Schweiz), angefordert werden.

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neue Mitglieder

Maria Pieck, dipl. Ing. Chem., Sulgenrain 27, 3007 Bern  
Dr. Bernhard Schreiber, A.-Bischoff-Straße 1, 4000 Basel  
Technische Forschungs- und Beratungsstelle der Schweizerischen Zementindustrie, 5103 Wildeg

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

## Wirtschaft

**Uruguay.** Die Bestimmungen für die Depotvorschriften in Uruguay sind noch strenger gefaßt worden. So sind für die depotpflichtbefreiten Importe Einschränkungen erlassen worden, z.B. bei chemischen und pharmazeutischen Produkten. Die Vergünstigung für solche Importe wird in Zukunft nur noch gewährt, wenn im 2. Halbjahr 1971 höchstens 30 % der entsprechenden im Jahre 1970 durchgeführten Importe getätigt werden. Das gleiche gilt auch für Waren, deren Import von besonderem nationalen Interesse ist.

**Argentinien: Importsperr.** Um zu versuchen, die verschlechterte wirtschaftliche Lage Argentiniens unter Kontrolle zu bringen, hat die Regierung erneut einschneidende Maßnahmen ergriffen. Nachdem sie anfangs Monats einen Preis-, Steuer- und Tarifstopp veranlaßt hat, gab die argentinische Regierung nun bekannt, daß die Banken für die Dauer von 90 Tagen für sämtliche Importe keine Akkreditive mehr eröffnen dürfen, was praktisch einer Importsperr entspricht.

## Schweizerische chemische Industrie

### Schweizerische Gesamtausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im August 1971, kumulativ für Januar bis August 1971, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

| Warengruppen                                         | August 1971      | Anteil in % der Gesamtausfuhr | Total Jan. bis August 1971 | August 1970      | Anteil in % der Gesamtausfuhr | Total Jan. bis August 1970 |
|------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|----------------------------|------------------|-------------------------------|----------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 396 296          | 24,3                          | 3 596 415                  | 338 513          | 23,4                          | 3 245 008                  |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 108 017          | 6,6                           | 964 516                    | 93 362           | 6,4                           | 864 007                    |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 77 532           | 4,8                           | 671 753                    | 63 857           | 4,4                           | 607 939                    |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 11 131           | 0,7                           | 137 992                    | 7 253            | 0,5                           | 102 119                    |
| Diverse Metalle                                      | 86 250           | 5,3                           | 854 189                    | 80 658           | 5,6                           | 882 357                    |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 37 633           | 2,3                           | 413 395                    | 42 952           | 3,0                           | 418 951                    |
| Uhren                                                | 152 251          | 9,3                           | 1 601 296                  | 155 308          | 10,7                          | 1 577 137                  |
| Chemische Erzeugnisse                                | 377 063          | 23,1                          | 3 398 687                  | 328 122          | 22,6                          | 3 175 761                  |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 128 067          | 7,8                           | 1 297 796                  | 118 756          | 8,2                           | 1 211 369                  |
| Übrige Warengruppen                                  | 257 449          | 15,8                          | 2 153 338                  | 220 713          | 15,2                          | 1 970 681                  |
| <b>Total</b>                                         | <b>1 631 689</b> | <b>100,0</b>                  | <b>15 089 377</b>          | <b>1 449 494</b> | <b>100,0</b>                  | <b>14 055 329</b>          |
| <b>Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):</b>     | <b>+ 12,6</b>    |                               | <b>+ 7,4</b>               | <b>+ 9,6</b>     |                               | <b>+ 13,1</b>              |

## Schweizerische Gesamteinfuhr

| Warengruppen                                         | August 1971      | Anteil in % der Gesamteinfuhr | Total Jan. bis August 1971 | August 1970      | Anteil in % der Gesamteinfuhr | Total Jan. bis Aug. 1970 |
|------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|----------------------------|------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 229 575          | 10,6                          | 2 263 518                  | 209 791          | 10,6                          | 2 042 678                |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 110 332          | 5,1                           | 1 001 793                  | 104 368          | 5,3                           | 980 492                  |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 58 106           | 2,7                           | 478 556                    | 44 836           | 2,3                           | 415 168                  |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 177 850          | 8,2                           | 2 101 443                  | 129 207          | 6,6                           | 1 728 261                |
| Diverse Metalle                                      | 237 414          | 11,0                          | 2 146 931                  | 259 529          | 13,2                          | 2 551 161                |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 48 981           | 2,3                           | 507 709                    | 47 761           | 2,4                           | 530 650                  |
| Uhren                                                | 12 076           | 0,6                           | 127 044                    | 11 657           | 0,6                           | 111 707                  |
| Chemische Erzeugnisse                                | 259 617          | 12,0                          | 2 130 485                  | 237 426          | 12,0                          | 2 033 679                |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 204 286          | 9,5                           | 1 685 227                  | 181 664          | 9,2                           | 1 560 253                |
| Übrige Warengruppen                                  | 820 699          | 38,0                          | 6 957 459                  | 746 520          | 37,8                          | 6 139 751                |
| <b>Total</b>                                         | <b>2 158 936</b> | <b>100,0</b>                  | <b>19 400 165</b>          | <b>1 972 759</b> | <b>100,0</b>                  | <b>18 093 800</b>        |
| Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):            | + 9,4            |                               | + 7,2                      | + 13,9           |                               | + 26,4                   |

## Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat August 1971, verglichen mit August des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

| Warenbezeichnung                                                                                                                                                                                   | Kapitel | Export        |                            |               |                            | Import        |                            |               |                            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------|----------------------------|---------------|----------------------------|---------------|----------------------------|---------------|----------------------------|
|                                                                                                                                                                                                    |         | August 1971   | Total Jan. bis August 1971 | August 1970   | Total Jan. bis August 1970 | August 1971   | Total Jan. bis August 1971 | August 1970   | Total Jan. bis August 1970 |
| Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen                                   | 28      | 4782          | 47823                      | 5488          | 42652                      | 25198         | 185244                     | 23588         | 176013                     |
| Organische chemische Erzeugnisse                                                                                                                                                                   | 29      | 106812        | 1172002                    | 93570         | 1097443                    | 85125         | 765289                     | 83365         | 714861                     |
| Pharmazeutische Erzeugnisse                                                                                                                                                                        | 30      | 78113         | 633282                     | 74394         | 602074                     | 19628         | 140709                     | 16731         | 138265                     |
| Chemische Düngemittel                                                                                                                                                                              | 31a     | 59            | 556                        | -             | 178                        | 6893          | 43525                      | 5946          | 42230                      |
| Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitte; Tinten                                                                    | 32      | 105757        | 768704                     | 75316         | 643900                     | 21506         | 162168                     | 18479         | 152446                     |
| Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel                                                                                                                      | 33      | 19217         | 156068                     | 15686         | 145862                     | 8822          | 76028                      | 7249          | 77806                      |
| Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs | 34      | 10441         | 78890                      | 6806          | 72082                      | 7691          | 56263                      | 5978          | 50766                      |
| Eiweiß-Stoffe und Klebstoffe                                                                                                                                                                       | 35      | 576           | 7240                       | 574           | 7174                       | 3041          | 22185                      | 2240          | 20591                      |
| Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen, leicht entzündliche Stoffe                                                                                       | 36b     | 578           | 4078                       | 344           | 4854                       | 304           | 5894                       | 909           | 5324                       |
| Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke                                                                                                                                                   | 37c     | 60            | 749                        | 58            | 807                        | 1485          | 7999                       | 1100          | 7458                       |
| Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie                                                                                                                                                  | 38      | 22529         | 291194                     | 32660         | 334562                     | 14424         | 119691                     | 11084         | 123386                     |
| Kunststoffe, Celluloseäther und -ester                                                                                                                                                             | 39d     | 22538         | 194822                     | 18209         | 181263                     | 46118         | 383952                     | 41462         | 376765                     |
| Diverse Chemikalien und Rohstoffe, gemäß Erläuterung                                                                                                                                               | div.e   | 5601          | 43279                      | 5017          | 42910                      | 19382         | 161538                     | 19295         | 147768                     |
| <b>Total</b>                                                                                                                                                                                       |         | <b>377063</b> | <b>3398687</b>             | <b>328122</b> | <b>3175761</b>             | <b>259617</b> | <b>2130485</b>             | <b>237426</b> | <b>2033679</b>             |
| Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr in %:                                                                                                                                                            |         | + 14,9        | + 7,0                      | + 12,3        | + 14,1                     | + 9,3         | + 4,8                      | + 18,2        | + 22,3                     |

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.

## Bücherbesprechungen

*Characterization of Organometallic Compounds, Part II.* Edited by M. TSUTSUI. Chemical Analysis, Vol. 26, edited by P. J. ELVING and I. M. KOLTHOFF. VII+373-877 pages. Interscience/Wiley, New York/London 1971. Bound £ 9.50. – The second volume in this series is presented in the form of a continuation of Part I. Thus, it starts with chapter 8 (64 pages) in which R. GARTH KIDD discusses the use of NMR spectroscopy in the characterization of organometallic species. The topics covered in this useful review include proton, fluorine and metal atom spectroscopies and kinetic processes in solution (e.g. the spectra of such fluxional molecules as allylic- and cyclopentadienyl-metal species). Chapter 9 (41 pages) by L. N. MULAY and J. T. DEHN concerns the use of magnetic data in the characterization and elucidation of the bonding in organometallic species. After an account of the basic, theoretical, and experimental aspects of the topic, the use of magnetic measurements in defining the bonding in some metallocenes is discussed. The chapter finishes with an all too-brief section on paramagnetic and antiferromagnetic organometallic species. A discussion of the role of magnetic measurements in elucidating the structure of sigma-bonded organometallic species (e.g. in revealing the presence of metal-metal bonding) would have been a welcome addition to this chapter. In Chapter 10 (170 pages), F. J. SMENTOWSKI reviews the application of ESR spectroscopy to the characterization of organometallic compounds. The emphasis of this interesting chapter is on the more theoretical aspects of the subject and the discussion of the ESR spectra of organotransition metal compounds is therefore rather brief. The extensive bibliography (1236 references, including some of 1969), however, helps to compensate this brevity. – The last chapter (chapter 11, 173 pages) by W. T. REICHEL entitled "Preparation, Physical Properties, and Reactions of Sigma-Bonded Organometallic Compounds" deals, in fact, only with organometallic compounds of the main group elements. The review is, in itself, an interesting one however, its presence in a series devoted to the characterization of organometallic compounds is unexpected. – On the whole the volume is somewhat disappointing and one feels that in some instances the emphasis is on the technique itself rather than on its application to the difficult task of characterizing organometallic compounds. One major criticism is that, in some instances, the literature coverage extends only to 1966 (7). This, in such a rapidly expanding field as organometallic chemistry, can mar the best manuscript.

R. P. A. Sneeden

*Advances in Radiation Chemistry*, Vol. 2. Herausgegeben von M. BURTON und J. L. MACEE. 410 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1970. Gebunden £ 9.10. – Die drei Review-Artikel, die in diesem 2. Band der Serie herausgegeben wurden, sind wiederum von den entsprechenden kompetenten Fachleuten verfaßt worden: R. W. FESSENDEN und R. H. SCHULER sind die Autoren von *Electron Spin Resonance Spectra of Radiation-Produced Radicals* (176 Seiten, 311 Literaturreferate bis etwa 1967). Die Informationen, welche die angewandte ESR-Methode bis heute zum Verständnis strahlungschemisch gebildeter Radikale beibringen konnte, werden diskutiert (Grundlagen der experimentellen Methoden, ausgewählte Arbeiten zur Identifizierung von Radikalen sowie kinetische, mechanistische und strahlungschemische Aspekte). Wertvoll und lehrreich bezüglich Radikalchemie sind die Selektion der Beispiele und die kritischen Beurteilungen der Ergebnisse und Möglichkeiten durch Spezialisten, die während vieler Jahre zur Entwicklung dieser experimentellen Methoden persönlich beigetragen haben. – B. H. J. BIELSKI und J. M. GEBICKI bearbeiteten das Kapitel *Species in Irradiated Oxygenated Water* (104 Seiten, 292 Literaturreferate bis 1969). Dieser Artikel ist auch für Nicht-Strahlungschemiker von Bedeutung, die sich für eine Zusammenstellung der Bildungsmöglichkeiten und chemischen Eigenschaften von  $\text{HO}_2$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}_3$  und der  $\text{O}_3^-$ -Teilchen interessieren. Der vorliegenden Literatur entsprechend steht die phänomenologische Beschreibung im Vordergrund. – R. N. COMPTON und R. H. HUEBNER behandeln in *Collisions of Low-Energy Electrons with Molecules: Threshold Excitation and Negative-Ion Formation* die experimentellen Ergebnisse bezüglich der Wechselwirkung niederenergetischer Elektronen (102 Seiten, 280 Literaturreferate bis 1969). Die Möglichkeiten der verschiedenen Methoden sind beschrieben. Besonders ausführliche tabellarische Zusammenstellungen beinhalten Electronic Transitions by Electron Impact, Electron Affinities, Negative Ion Studies (Auftrittspotential, Reaktionsquerschnitt usw.), Molecular Negative-Ion Resonances Below the Energy of the First Excited State, Negative Ion Lifetimes. Da die Reaktionen der niederenergetischen Elektronen einen großen Teil des strahlungschemi-

schen Geschehens bestimmen, enthält der Artikel für die Strahlungschemiker grundlegende Informationen. Diese sind andersweitig nicht in einer derart umfassenden und kritischen Form zusammengestellt.

J. Hoigné

*Kleines Chemisches Praktikum.* Von E. DANE und F. WILLE. 7., neubearbeitete Auflage. Mit einem Geleitwort von A. BUTENANDT. XII+189 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1971. Broschiert DM 19,80. – Das bekannte *Kleine Chemische Praktikum* von DANE/WILLE liegt nun bereits in einer 7., neubearbeiteten Auflage vor, was für die vielfache Bewährung des Buches spricht. Ebenso wie die vorausgegangenen Auflagen bietet auch die vorliegende eine ausgezeichnete experimentelle Einführung in die anorganische und organische Chemie. Die über 400 ausgezeichnet ausgewählten und gut beschriebenen Versuche sind stets von den nötigen theoretischen Erläuterungen begleitet, in welchen durchwegs moderne Begriffe und heute gültige Vorstellungen verwendet werden. Besonders wertvoll erscheinen dem Rezensenten die zahlreichen, mit einfachen Mitteln durchzuführenden Versuche aus der allgemeinen und organischen Chemie, mit deren Hilfe sich die wichtigsten Grundprinzipien und Reaktionstypen vorzüglich erarbeiten lassen und die auch zur Erläuterung einfacher mechanistischer Erkenntnisse dienen können. Neu in der 7. Auflage ist eine sehr vereinfachte, für die Zwecke des Praktikumsbuches aber durchaus genügende Darstellung von Atom- und Molekülorbitalen, mit deren Hilfe auch die verschiedenen Bindungstypen in organischen Molekülen erklärt werden. – Das ausgezeichnete Buch kann nicht nur als Grundlage für Praktika von Studierenden der Medizin, Biologie und auch Chemie, sondern allen an einer experimentellen Einführung in die moderne Chemie Interessierten sehr empfohlen werden. Insbesondere kann es dem Chemielehrer bei der Ausarbeitung seiner Praktikumsversuche sehr viele und wertvolle Anregungen vermitteln.

H. R. Christen

*Zinc-Silver Oxide Batteries.* Herausgegeben von A. FLEISCHER und J. J. LANDER. A Volume in the Electrochemical Society Series. XVII+544 Seiten. Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 13.10. – Dieses Buch ist eine Sammlung der 36 Vorträge anlässlich eines Symposiums der Electrochemical Society, welches im Herbst 1968 in Montreal (Kanada) stattfand. Schon die Tatsache, daß ein derart umfangreiches Material über ein einzelnes Batteriesystem zusammengetragen werden konnte, vermag auszudrücken, wie detailliert die Beschreibung der elektrochemischen und technologischen Aspekte ausgefallen ist. – Von besonderem Wert ist die ausgedehnte Literaturzusammenstellung (659 Referenzen). Sie enthält neben wissenschaftlichen und technologischen Artikeln auch Patente und Berichte über Regierungskontrakte. – Der erste Teil des Buches besteht aus einem Kapitel, welches der geschichtlichen Entwicklung der Silber-Zink-Batterie gewidmet ist, sowie aus einer Arbeit über die thermodynamischen Grundlagen dieses Systems. – In einem zweiten Teil wird die Chemie, Kinetik und Morphologie der Zinkelektrode behandelt. Da auf diesem Gebiet in den letzten drei Jahren viele neue Arbeiten erschienen sind, hauptsächlich in bezug auf die Ausbildung der Zinkoxyd-Deckschichten, vermittelt das Buch hier leider nicht den letzten Stand der Entwicklung. – Ein weiterer Hauptabschnitt beschreibt in vier Kapiteln die Elektrochemie und Kristallographie der Silberoxyd-Elektrode, wobei der Artikel über die Chemie der Silberoxyd-Elektrode von T. P. DIRKSE einzelne Ungenauigkeiten enthält. So wird auf Seite 101 erklärt, daß die Zersetzung von  $\text{Ag}_2\text{O}$  in Silber und Sauerstoff thermodynamisch spontan verlaufe, obwohl bekannt ist, daß Silberoxyd eine negative freie Bildungsenergie aufweist. Auf Seite 103 wird die Frage offen gelassen, ob das höherwertige Oxyd  $\text{Ag}_2\text{O}$  ebenso löslich sei wie  $\text{Ag}_2\text{O}$ , obwohl durch Messung von Diffusionsströmen mit rotierenden Elektroden bei vorgegebenem Elektrodenpotential gezeigt werden konnte, daß in der Lösung nur einwertiges Silber auftritt. – Die folgenden Teile des Buches beschreiben technologische und praktische Aspekte, wie die Herstellung der Elektroden, die Separatoren (welche bekanntlich bei Silber-Zink-Batterien eine ganz besondere Rolle spielen), die Zellkonstruktionen, charakteristische Eigenschaften und Anwendungen. – Wenn bedauert werden muß, daß wegen der langen Verzögerung zwischen dem Zeitpunkt des Symposiums und dem Erscheinen des gedruckten Werkes dieses heute schon da und dort eines Zusatzes oder einer Revision bedürfte, so besticht es doch durch die große Sorgfalt, mit welcher die Herausgeber zu Werk gegangen sind. Für alle Fachleute, welche sich mit Silber-Zink-Batterien zu befassen haben, wird es eine unerläßliche Grundlage und ein wertvolles Nachschlagewerk sein.

P. Ruetschi



*Die pharmakognostisch-chemische Analyse. Untersuchung und Wertbestimmung von Drogen und galenischen Präparaten.* Von M. WICHTL. Methoden der Analyse in der Chemie, Band 12. XII + 479 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1971. Gebunden DM 58,-. – In der praktischen Pharmazie gewinnt die verarbeitete Droge gegenüber der unverarbeiteten Form immer mehr an Bedeutung. Ferner beschränkt sich die neue Schweizer Pharmakopöe fast ausschließlich auf standardisierte Drogen. Diesen Gegebenheiten hat der praktische Unterricht in Pharmakognosie Rechnung zu tragen. Gerade für dieses Praktikum ist das vorliegende Buch von Professor WICHTL, Dozent am Pharmakognostischen Institut der Universität Wien, das die neuesten Arzneibuchausgaben von Deutschland, Österreich und der Schweiz berücksichtigt, geschaffen worden. In einer Einleitung werden auf 59 S. die Untersuchung von Drogen und daraus hergestellten Zubereitungen, der Aufbau von Arzneibuchmonographien, die pharmakognostischen Untersuchungsmethoden und die verschiedenen Arten der Chromatographie erläutert. Der zweite Teil (122 S.) befaßt sich mit Identitätsprüfungen von ätherischen Ölen, Saponinen, Gerbstoffen, Anthraglykosiden, Alkaloiden, herzwirksamen Glykosiden, Bitterstoffen, Flavonoiden und anderen Wirkstoffen, der dritte (80 S.) mit Reinheitsprüfungen. Hier findet sich ein Abschnitt über den Nachweis von Drogenverfälschungen mit Hilfe chromatographischer Methoden. Gehalts- und Wertbestimmungen bilden den Gegenstand des vierten Teils (173 S.). Er gliedert sich wie der zweite Teil nach Wirkstoffgruppen. Die Problematik der Wert- bzw. Gehaltsbestimmung wird bei jeder Gruppe eingehend diskutiert, und die einzelnen Methoden werden gegeneinander kritisch abgewogen. Bei den Drogen wird eine Auswahl von offiziellen Untersuchungsverfahren nebst einigen zusätzlichen Methoden *in extenso* aufgeführt. Auf weitere Methoden wird verwiesen. Die Arzneibuchverfahren und Anforderungen sind tabellarisch zusammengestellt. Ein Literaturverzeichnis mit gegen 600 Zitaten und ein umfangreiches Sachregister vervollständigen das Werk. – Das Buch von WICHTL richtet sich in erster Linie an die Studierenden der Pharmazie. Durch die Reichhaltigkeit seiner Angaben und Hinweise, die kritische Bewertung der Methoden und die Erklärung der grundlegenden Reaktionen, nicht zuletzt durch die tabellarischen Zusammenstellungen, wird es sich aber auch für weitere Kreise, die sich mit chemischen Identitäts- und Gehaltsbestimmungen von Drogen und Drogenpräparaten zu befassen haben, als wertvoll erweisen. E. Steinegger

*Treatise on Analytical Chemistry. A Comprehensive Account in three Parts. Part III: Analytical Chemistry in Industry, Vol. 2.* Herausgegeben von I. M. KOLTHOFF, P. J. ELVING und F. H. STROSS. XXIV + 597 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 12.00. – Der vorliegende Band behandelt die Analytik von Luft und Wasser besonders im Hinblick auf die Umweltverschmutzung durch industrielle Betriebe aller Art. Im gegenwärtigen Zeitpunkt ist dies sicher ein äußerst aktuelles Thema. Die einzelnen Teilaspekte (Analytik industrieller Gifte, Gerüche, Analytische Probleme bei der Aufbereitung von Trinkwässern, Industrie- wasser, industriellen und häuslichen Abwässern) werden in der in dieser Reihe üblichen kompetenten und umfassenden Weise behandelt. Die beschriebenen Methoden sind modern und aktuell, so daß einem die offensichtlich auch in den USA meist etwa zwanzig Jahre hinter dem gegenwärtigen Stand der Technik nachhinkenden staatlichen Vorschriften besonders auffallen. Das Buch kann allen jenen Analytikern empfohlen werden, die sich mit den Problemen der Umweltverschmutzung intensiv auseinandersetzen wollen oder müssen.

J. T. Clerc

*Phase Equilibrium in Process Design.* Von H. R. NULL. XII + 275 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 3.50. – Die Phasendiagramme bilden eine wesentliche Grundlage des Chemie-Ingenieur-Wesens, namentlich bei der Berechnung der meisten Trennapparaturen. Viele Bücher und Monographien sind über das Gebiet der Phasengleichgewichte geschrieben worden. Das vorliegende Werk ist dadurch gekennzeichnet, daß es auf die Bedürfnisse des Chemieingenieurs zugeschnitten ist. In den ersten Kapiteln werden die thermodynamischen Grundlagen behandelt, wobei sich der Autor auf die vom Standpunkt des Chemieingenieurs wichtigsten Aspekte beschränkt und eine leicht verständliche Fassung anstrebt. Bei der unkonventionellen Beweisführung der Gleichheit der chemischen Potentiale in zwei Phasen im Gleichgewicht ist ihm dies allerdings kaum geglückt. Der Ableitung ist umständlich und schwer zu folgen. Im allgemeinen ist jedoch die thermodynamische Einleitung zweckmäßig und klar verfaßt. Ein weiteres Kapitel ist den (meistens halbempirischen) Gleichungen zur Beschreibung der Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten gewidmet (Van Laarsche Beziehung usw.): Diese Beziehungen

erlauben eine Erweiterung der Meßwerte und sind ein essentielles Hilfsmittel bei der Lösung der vom Standpunkt des Chemieingenieurs zentralen Aufgabe der Ermittlung des Verlaufs der Gleichgewichtskurven, ausgehend von möglichst wenig experimentellen Daten. In den letzten vier Kapiteln, die drei Viertel des Buches ausmachen, werden praktische Fragen behandelt, wobei sowohl die Flüssig-Dampf- sowie auch die Flüssig-flüssig- und die Fest-flüssig-Gleichgewichte zur Sprache kommen. Es wird einerseits die Auswertung der Messungen der Phasengleichgewichte diskutiert, andererseits wird die Berechnung der für die Durchführung der Trennoperationen wichtigsten Größen (z.B. Berechnung der Zusammensetzung der Dampfphase bei vorgegebenem Gesamtdruck und Zusammensetzung der flüssigen Phase) aufgezeigt. Die Möglichkeiten von Voraussagen auf Grund der intermolekularen Kräfte, wie sie im Buch von J. PRAUSNITZ, *Molecular Thermodynamics*, zusammengefaßt worden sind, werden jedoch nur wenig berücksichtigt. – Der Text wird durch zahlreiche Beispiele illustriert. Vielfach ist eine den Anforderungen der Praxis genügende numerische Rechnung sehr kompliziert und kann nur mit Hilfe von Computern bewältigt werden. In diesem Zusammenhang ist es zu begrüßen, daß der Autor eine Reihe von vollständig ausgearbeiteten Rechenprogrammen angibt. Im Sinne des Verfassers ist das Buch vor allem für Studierende des Chemical Engineering sowie für Chemieingenieure, die bereits beruflich tätig sind und sich in der Richtung einer modernen, leistungsfähigen Analyse von Trennoperationen weiterbilden möchten, bestimmt. Das Werk erfüllt diesen Zweck und kann empfohlen werden.

N. Ibl

*Molecules, Measurements, Meanings. A Laboratory Manual in Biochemistry.* Von D. W. KROGMANN. VIII + 90 Seiten. Verlag Freeman, San Francisco 1971. Broschiert £ 1.40. – Dieses kleine Buch beschreibt einige einfache Versuche, die als Einführung in die Biochemie dienen sollen. Dabei handelt es sich hier oft um ganz einfache Experimente, die man etwa in der Mittelschule oder gar zu Hause machen kann, wie z.B. den Bau sehr einfacher Molekülmodelle. Andere Versuche sind hingegen etwas anspruchsvoller und könnten auch in ein Biochemiepraktikum aufgenommen werden. Der Verfasser hat bei der Auswahl der Versuche eindeutig den mehr biologisch gerichteten Experimenten den Vorzug gegeben. – Die Theorie ist auf ein Minimum beschränkt, und die meisten Literaturangaben betreffen Arbeiten im *Scientific American*. – Im Vorwort sagt der Verfasser: "It seems to me you should find biochemistry to be intrinsically fascinating." Das Ziel dieses Büchleins ist sichtlich, dem Anfänger eine Kostprobe in praktischer Biochemie zu geben, und ich glaube, es wird dieses Ziel nicht verfehlen.

G. Semenza

*Allgemeine und anorganische Chemie.* Von V. GUTMANN und E. HENGGE. XII + 362 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1971. DM 39,-. – Das vorliegende Buch enthält eine moderne kurz gefaßte Einführung in die anorganische Chemie. Im ersten Teil werden die physikalisch-chemischen Grundlagen der anorganischen Chemie dargestellt. Im zweiten und dritten Teil wird die Stoffchemie der s- und p-Elemente sowie der d- und f-Elemente abgehandelt. – Es fällt auf, daß der Beschreibung der einzelnen Elemente gleich viel Platz (170 S.) eingeräumt wird wie den theoretischen Betrachtungen (168 S.). Im Gegensatz dazu spielt in modernen englisch verfaßten Lehrbüchern die deskriptive Chemie eine bedeutend kleinere Rolle. GUTMANN und HENGGE versuchen dem Anfänger das Eindringen in die Grundkonzepte der Chemie offenbar dadurch zu erleichtern, daß der theoretische Rahmen möglichst rasch mit chemischen Tatsachen aufgefüllt wird; ein Vorgehen, das zweifellos der pädagogischen Erfahrung der Autoren entspricht und von den Studenten sicherlich dankbar akzeptiert werden wird. – Die Auswahl des Stoffes wurde so getroffen, daß der Student frühzeitig die Anregungen und das Rüstzeug erhält, um die Probleme der chemischen Bindung und der Strukturchemie im Detail zu studieren. Die chemische Thermodynamik und die Reaktionskinetik werden nur am Rand gestreift. Weder der Zusammenhang zwischen Gibbs-Energie, Standard-Potential und Gleichgewichtskonstante noch die Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivierungsenergie werden erwähnt. – Einige Druckfehler sollten bei der zweiten Auflage ausgemerzt werden. – Als eines der wenigen deutschsprachigen Lehrbücher, das sich für den Anfängerunterricht in anorganischer Chemie eignet, schließt das Werk von GUTMANN und HENGGE eine von vielen Dozenten lang empfundene Lücke.

H. Gamsjäger

*Progress in Physical Organic Chemistry, Vol. 8.* Herausgegeben von A. STREITWIESER und R. W. TAFT. VIII + 359 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 10.55. – Der 8. Band führt dieses Reihenwerk in bewährter Weise weiter mit den folgenden vier Kapiteln: D. HOLTZ diskutiert das Konzept der Fluor-



Hyperkonjugation, indem er eine Reihe von theoretischen (MO), physikalischen (Bindungslängen, Dipolmomente) und instrumental-analytischen (ESR, NMR) Daten mit Reaktivitäten, aus denen auf Fluor-Hyperkonjugation geschlossen werden kann, vergleicht. G.G. SMITH und F.K. KELLY diskutieren einen unseres Wissens noch nicht zusammengefaßt dargestellten Aspekt des wohl bekannten Problems der Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen: sie behandeln in einem umfangreichen Kapitel Thermolysen und Umlagerungen bei homogenen Gasphasenreaktionen. Sehr willkommen ist auch das Kapitel von M. CHARTON, der eine moderne und kritische Übersicht über die Möglichkeiten zur quantitativen Behandlung von  $\sigma$ -Substituenteneffekten in Benzolderivaten vorlegt. Das letzte Kapitel hat E. WASSERMAN geschrieben; er behandelt die Elektronenspinresonanz-Untersuchungen von Nitrenen. Der von A. STREITWIESER und R.W. TAFT zusammengestellte Band zeigt erneut, daß es trotz des großen Angebotes von Übersichtsartikeln heute noch möglich ist, interessante Zusammenfassungen von Problemen in der physikalisch-organischen Chemie zu geben.

H. Zollinger

**Fireproofing.** Von P. THIERY. Translated from French by J. H. GOUNDRY. XX + 156 Seiten. Verlag Elsevier, Amsterdam/London/New York 1970. Gebunden Dfl. 34,50. – Der Verfasser hat sich bemüht, eine große Anzahl an Information über das Gebiet «Fireproofing» in einer kurzen, klaren Form zu vermitteln. Das war bei dem zum Teil recht komplizierten Gebiet der Kunststoffe und der Menge an Fakten nicht in jeder Hinsicht möglich. Durch die starke Auflagerung der Angaben über die Entwicklung von Verbindungen, welche die Verbrennung von verschiedenen Grundstoffen hemmen bzw. verhindern, verliert das Buch etwas an Übersichtlichkeit, zumal noch eine größere Anzahl von historischen Daten eingefügt wurde. – Am Anfang des Buches wird ein kurzer Überblick über die Terminologie des Fachgebietes «Fireproofing» gegeben. Nach der Vorstellung der Feuerinhibitoren und ihre allgemeine Bedeutung, den chemischen Eigenschaften, wird in einzelnen Abschnitten ausführlich über deren Vor- und Nachteile geschrieben. Anschließend wird die Verwendung dieser feuerfesten Zusätze anhand der wichtigsten Grundstoffe besprochen, wobei Testmethoden, Handelsnamen der bestehenden Produkte, deren prozentuale Zusammensetzung und deren Eigenschaften in chemischer und physikalischer Hinsicht berücksichtigt werden. – Die Daten und Ergebnisse der Tests mit Feuerinhibitoren sowie deren Kombination mit den zahlreichen Grundstoffen bzw. Grundstoffgemischen werden im vorliegenden Buch nach verschiedenen Gesichtspunkten behandelt und entsprechend kommentiert. – Der Verfasser hat recht übersichtlich die bestehende Patentliteratur im laufenden Text zitiert und in einem separaten Inhaltsverzeichnis aufgeführt. Es werden hauptsächlich französische, englische und amerikanische Patente referiert. Das Buch ist gut geeignet, um sich von den zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten eines heute aktuellen Gebietes «Fireproofing» einen Überblick zu verschaffen.

J. Pfefferkorn

**Methods in Free-Radical Chemistry.** Herausgegeben von E. S. HUYSER. Vol. 1: XII + 208 Seiten, Vol. 2: 242 Seiten. Verlag Dekker, New York 1969. Gebunden \$ 11,75 und 12,75. – HUYSER als Herausgeber hat es unternommen, in einer Reihe voneinander unabhängiger Kapitel einen Überblick über das Gebiet der freien Radikale zu geben. Da weitere Bände vorgesehen sind, wird kein vollständiger Überblick gegeben. Spezialisten kommen zu Wort, die dem Laien eine rasche Einführung in ein Spezialgebiet geben wollen. Das Niveau und die Anlage der einzelnen Kapitel ist leider sehr verschieden. – Ein erstes Kapitel behandelt die Elektronen-Spinresonanz (L. KEVAN, 34 S.). Es ist eine sehr allgemeine und klare Einführung in das Gebiet. Details und Zusammenstellung von Resultaten werden keine gegeben. In einem zweiten Kapitel (D. C. NECKERS, 44 S.) wird ein Überblick über photochemische Reaktionen gegeben. Es ist zu kurz, um das Gebiet einigermaßen erschöpfend zu behandeln. Das dritte Kapitel über Chlorierungen organischer Moleküle (M. L. POUTSMA, 116 S.) bildet das «pièce de résistance» des ersten Bandes. Eine nahezu vollständige und sehr saubere Darstellung des Gebiets wird mit 273 Referenzen belegt. Das Kapitel wird vielen Chemikern von Nutzen sein, die sich rasch über den heutigen Stand informieren wollen. Der zweite Band beginnt mit einem Kapitel über Thiyl-Radikale (R. M. KELLOGG, 120 S.). Das Niveau entspricht dem vorhergehenden Kapitel. Das letzte Kapitel behandelt Bromierungen (W. A. THALER, 105 S.). In seiner Anlage legt es mehr Gewicht auf die Grundlagen als der Abschnitt über Chlorierungen, mit dem es viel gemeinsam hat. Es ist etwas weniger vollständig, darf jedoch als das am besten gelungene Kapitel eines Werkes bezeichnet werden, das jedem auf dem Gebiete der Radikalchemie Tätigen oder Interessierten empfohlen werden kann.

T. Gäumann

**Physical Methods of Chemistry.** Herausgegeben von A. WEISSBERGER und W. B. ROSSITER. *Techniques of Chemistry*, Vol. 1, herausgegeben von A. WEISSBERGER. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Part 1A: *Components of Scientific Instruments*. XII + 433 Seiten. Gebunden £ 9,50. Part 1B: *Automatic and Control, Computers in Chemical Research*. XII + 330 Seiten. Gebunden £ 8,00. – Kurz nach dem Zweiten Weltkrieg machte sich das Bedürfnis geltend, zusammenfassende Übersichten über die sich zum Teil in rascher Entwicklung befindenden physikalischen Methoden in der Chemie zu haben. WEISSBERGER unternahm als Herausgeber diese nicht leichte Aufgabe; die beiden Serien «Technique of Organic Chemistry» und «Technique of Inorganic Chemistry» sind rasch zu Standardwerken geworden und haben mehrere Auflagen erlebt. Es hat sich aber in der Folge gezeigt, daß ein weiterer Blickwinkel erwünscht wäre und die Unterscheidung in organische und anorganische Chemie häufig zu Überschneidungen führt. Die Serie «Techniques of Chemistry», deren erster Band in zwei Teilen vorliegt, trägt diesem neuen Gesichtspunkt Rechnung. – Die Kapitel sind die folgenden: 1. «Introduction» (L. F. PHILLIPS, 12 S.), 2. «Mechanical» (L. L. BLACKMER, 66 S.), 3. «Basic Electrical Principles» (L. F. PHILLIPS, 70 S.), 4. «Electronic Components» (L. F. PHILLIPS, 190 S.), 5. «Sources and Modulation of Electromagnetic and Sonic Energy» (L. L. BLACKMER, 90 S.), 6. «Detection (Transducers)» (L. F. PHILLIPS), 7. «Automatic Recording» (D. R. SIMONSEN, 24 S.), 8. «Automatic Control» (D. E. SMITH, C. E. BORCHERS und R. J. LOYD, 105 S.), 9. «Computers in Chemical Research» (M. C. GORDARD und J. FIGUERAS, 128 S.). – Der vorliegende Band soll die Grundlagen der physikalischen chemischen Methoden behandeln. Dies ist zweifellos ein schwieriges Unterfangen; eine Einteilung des Materials kann nach recht verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen. Nach meiner Ansicht ist die Lösung des Problems nicht voll gelungen, es sind einzig die Kapitel 3, 4, 8 und 9, die zu befriedigen vermögen. Die einzelnen Kapitel sind unabhängig voneinander und teilweise mehr als mager mit Literatur belegt. Es hat, um nur ein Beispiel herauszugreifen, wenig Sinn, wenn im Abschnitt über Druckübertrager erwähnt wird, daß neuere Eichmethoden die McLeod-Meßzelle zu verdrängen beginnen, ohne daß diese Methoden weder beschrieben noch belegt werden. Der Chemiker ist im allgemeinen wenig interessiert, über irgendwelche exotische Schreibertypen informiert zu werden, hingegen möchte er über die Methoden der Erdung und über die möglichen Fehlerquellen Auskunft haben. Dies wird ihm nicht geboten. – Das 3. und 4. Kapitel gibt einen guten und recht breiten Überblick über elektronische Probleme. Den Elektronenröhren wird vielleicht etwas zu viel und den integrierten Schaltungen zu wenig Platz eingeräumt. Vom Leser wird ungefähr das Niveau eines durchschnittlichen Physikochemikers der Praxis vorausgesetzt: einige Grundlagenkenntnisse sind vorhanden, aber die Lücken sind groß. Analoges gilt für das 8. Kapitel. Alle drei Kapitel sind sehr zu empfehlen. Das letzte (und längste) Kapitel ist den Rechenautomaten gewidmet. Die erste Hälfte behandelt den Aufbau der verschiedenen Analog- und Digitalmaschinen, im zweiten Teil werden die Grundprinzipien von Fortran dargestellt. Der Inhalt ist sehr reichhaltig, konzentriert und nicht immer einfach zu verdauen. Meiner Ansicht nach gehört der Abschnitt über Fortran nicht hieher, dafür hätte sehr viel mehr über die «Hardware», die Anwendung von Minicomputern und über «Data acquisition» hineingehört. Dies hätte ein abgerundetes Ganzes mit den ausgezeichneten Kapiteln 3, 4 und 8 gebildet. Wenn der Band auch nicht in allen Teilen zu befriedigen vermag, so kann er dem an Grundlagen interessierten Leser wegen der guten vier Kapitel, die mehr als zwei Drittel des Inhalts ausmachen, doch warm empfohlen werden.

T. Gäumann

**Grenzflächenaktive Substanzen.** Von H. BUEREN und H. GROSSMANN. Chemische Taschenbücher, Band 14. X + 196 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1971. Broschiert DM 24,-. – Es scheint auf den ersten Blick ein gewagtes Unterfangen, das weite Gebiet der grenzflächenaktiven Substanzen (Tenside) in einem Taschenbuch zusammenfassend behandeln zu wollen. Die Autoren, welche auf das fundierte Wissen und die breite Erfahrung abstellen, die in der Firma Hüls konzentriert sind, verstehen es, die wesentlichen Zusammenhänge in chemischer, applikatorischer und wirtschaftlicher Sicht dem Leser in einfacher Form leicht verständlich näher zu bringen. Nach einem kurzen geschichtlichen Überblick mit 13 Literaturzitate (1925 bis 1964) gehen die Verfasser auf die physiko-chemischen Grundlagen der Tenside ein. Mit illustrativen Darstellungen und Tabellen werden die Grundlagen für das Verstehen des Wasch- und Netzworganges leicht verständlich dargelegt (11 Literaturangaben). Daten der chemischen Zusammensetzung werden auf breitem Raum (86 Seiten) – unterteilt nach anionischen, kationaktiven und nichtionogenen Ver-

bindungen sowie Carboxylaten – zusammengefaßt, die nicht nur der Anfänger, sondern auch der Fachmann gerne als Kurzinformation zum Nachschlagen benutzen wird (95 Literaturangaben). Den gebräuchlichsten Analysenmethoden und Gebrauchswertbestimmungen sowie den biologischen Abbaumethoden werden zwei Kapitel gewidmet, wobei für Detailangaben auf die 74 Literaturzitate hingewiesen wird. Eine Aufzählung der wichtigsten technischen Anwendungszweige mit 85 Texthinweisen rundet das mit 64 Abbildungen und 27 Tabellen reichlich ausgestattete Taschenbuch ab. – In Berücksichtigung der Fülle der Materie ein empfehlenswertes Nachschlagewerk zur Kurzinformation.

G. Dürig

*Theorie und Praktische Anwendung von Komplexbildnern.* Von F. UMLAND. Methoden der Analyse in der Chemie, Band 9. XVI + 759 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main. Gebunden DM 150,-. – Das vorliegende Buch vermittelt eine Übersicht über die Verwendung von Chelatkomplexbildnern zur Lösung quantitativer analytischer Probleme in der anorganischen Chemie. Im ersten Kapitel werden elementare Begriffe der Komplexchemie erläutert, wie Stabilitätskonstanten, Chelateffekt, Koordinationscharakteristik, Selektivität und Löslichkeitseigenschaften. In vier weiteren Kapiteln (Anwendung der Chelatbildner in der Gravimetrie, Volumetrie, Photometrie und Fluorimetrie) werden exakte Arbeitsvorschriften angegeben. Für jedes Element sind jeweils die «günstigsten» Komplexbildner aufgeführt. Ein detailliertes Sachregister und einige Übersichtstabellen ermöglichen eine speditive Benützung dieses umfangreichen Buches. Wertvoll sind außerdem die zahlreichen (2456) Literaturzitate. Das Buch ist leicht verständlich und dürfte zweifellos für den Praktiker ein nützliches und unentbehrliches Hilfsmittel werden.

G. Geier

*Separation Methods in Organic Chemistry and Biochemistry.* Von F. J. WOLF. VIII + 237 Seiten. Academic Press, New York/London 1969. Gebunden \$ 11.50. – Die Suche nach geeigneten Trennmethoden zur Gewinnung reiner Stoffe gehört zu den alltäglichen Problemen des organischen Chemikers und Biochemikers. Das vorliegende Buch gibt in sechs zweckmäßig gegliederten Kapiteln eine Übersicht über die gängigen Trennverfahren. In der Einleitung werden kurz die grundsätzlichen Überlegungen rekapituliert, die bei der Bewertung und Auswahl von Trennverfahren anzustellen sind. Im ersten Kapitel werden die allgemeinen Kriterien und Prinzipien der Fraktionierung dargestellt, wobei auch noch die wesentlichen theoretischen Grundlagen der Gegenstromverteilung mit eingeschlossen sind. Das zweite Kapitel behandelt die Methoden, mit denen im Mikromaßstab wichtige Anhaltspunkte über die molekularen Eigenschaften und die Identität eines unbekannten Stoffes gewonnen werden können. Das dritte Kapitel handelt von den Möglichkeiten der Trennung durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen, insbesondere der Verteilungschromatographie und Gegenstromverteilung. In den Kapiteln vier bis sechs werden schließlich Gelfiltration und -permeation, Ionenaustausch und Adsorptionsverfahren behandelt. Jedes Kapitel enthält neben einem Abriss über Prinzip und theoretische Grundlagen auch eine Reihe von Anwendungsbeispielen. Ein kurzes Literaturverzeichnis am Ende eines jeden Kapitels erleichtert den Zugang zu Original- und Übersichtsarbeiten. Im weiteren bietet ein Anhang eine tabellarische Übersicht über die Daten der gebräuchlichen Ionenaustauscher. Als Ganzes bietet das Buch dem Praktiker einen guten Überblick über die Möglichkeiten und Grenzen der gebräuchlichen Trennmethoden.

W. Eichenberger

*Paper Chromatography and Electrophoresis.* Von G. ZWEIF und J. R. WHITAKER. Paper Chromatography, Vol. II. XII + 614 Seiten. Academic Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 27.50. – Wohl ist die Papierchromatographie durch die spektakulären Erfolge von Dünnschicht- und Gaschromatographie etwas in den Hintergrund gerückt worden, darf jedoch nicht als überholt gelten. Davon vermag die vorliegende Monographie eindrucklich zu überzeugen. Das Werk ist in 15 Kapitel gegliedert. Kapitel 1 ist einem Rück- und Ausblick gewidmet. Die Autoren sehen die zukünftige Bedeutung dieser ältesten Variante der Chromatographie vor allem im geringen instrumentellen Aufwand und der Möglichkeit zu Automation und Variation (z.B. Entwicklung im Temperaturgradienten und Verwendung neuer Papiersorten). Das zweite Kapitel behandelt Theorie, Mechanismus und Definitionen. Die Tatsache, daß der  $R_f$ -Wert einer Substanz von mindestens 16 Faktoren beeinflußt wird, vermag – zu Recht – den Glauben an diesen Wert als absolute Stoffgröße endgültig zu erschüttern. Kapitel 3 behandelt die eigentliche Technik und die Hilfsmittel. In Kapitel 4 sind die quantitativen Verfahren unter Einbezug der Radioaktivitätsmessung beschrieben. Einzelne Figuren hätten durch Umzeichnen, andere durch Vervollständigung der Legende an Verständlichkeit noch gewinnen können. Kapitel 5

bis 15 enthalten sodann die wesentlichen Stoffklassen: Amine, Aminosäuren, Peptide, Proteine (Kapitel 5), Kohlenhydrate (Kapitel 6), aliphatische Säuren (Kapitel 7), Sterine, Gallensäuren, Herzglykoside (Kapitel 8), Purine, Pyrimidine und verwandte Stoffe (Kapitel 9), Indole, Phenole, aromatische Säuren (Kapitel 10), natürliche Pigmente (Kapitel 11), Pestizide (Kapitel 12), Antibiotika und Vitamine (Kapitel 13), verschiedene Stoffe, darunter Alkaloide, synthetische Farbstoffe, Phosphor- und Schwefelverbindungen (Kapitel 14) und in Kapitel 15 schließlich die anorganischen Stoffe. Jedes Kapitel ist mit tabellierten  $R_f$ -Werten, ausführlichen Angaben über spezifische Sprühreagenzien sowie einem reichhaltigen Literaturverzeichnis versehen. Es ist den Autoren gelungen, aus der riesigen Fülle von Material der letzten 25 Jahre das Wesentliche auszuwählen und unter Einbezug der Literatur bis 1970 einen überzeugenden Eindruck von den gegenwärtigen und künftigen Möglichkeiten der Papierchromatographie zu vermitteln. Das Werk ist weit mehr als ein Rezeptbuch und kann jedem, der sich eingehend mit Chromatographie beschäftigt, empfohlen werden.

W. Eichenberger

*Die chemische Fabrik.* Von H. TRUTWIN. 4. Auflage. Teil: *Energetische, thermische und mechanische Arbeitsmethoden und Apparate.* 398 Seiten. Verlag für Angewandte Wissenschaften, Baden-Baden 1971. Gebunden DM 68,-. – Der neu aufliegende Teil *Die chemische Fabrik* befaßt sich mit den Apparaten und Arbeitsmethoden der Chemiebetriebe und soll einen diagonalen Querschnitt durch den mannigfaltigen Maschinenpark chemischer Fabriken vermitteln. Das Buch will dazu beitragen, den heutigen Stand der Maschinenindustrie für chemische Belange in groben Zügen aufzuzeigen. Das reichhaltig illustrierte Werk besteht aus den beiden Hauptabschnitten «Die Energie für den Fabrikbetrieb» (Energiequellen, Energieerzeugung) und «Grundlegende Arbeitsmethoden» (Zerkleinern, Stoffvereinerung, Stofftrennung) und beschränkt sich auf eine phänomenologische Beschreibung von Operationen. Berechnungen, Theorie der Vorgänge sowie Belange der Werkstoffe u. a. sollen in weiteren Teilen folgen. Leider werden Apparate für chemische Umsetzungen (chemische Reaktoren) nicht berücksichtigt oder höchstens nebenbei erwähnt. Dessenungeachtet vermittelt das vorliegende Buch einen recht guten Einblick in den reichhaltigen Maschinen- und Apparatepark einer chemischen Fabrik und kann als Orientierungsbuch recht nützlich sein.

G. Gut

*Disc Electrophoresis and Related Techniques of Polyacrylamide Gel Electrophoresis.* Von H. R. MAURER. 2., überarbeitete und erweiterte Auflage. XVI + 222 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin/New York 1971. Gebunden DM 68,-. – Die Polyacrylamid-Elektrophorese hat sich schon seit mehreren Jahren in den meisten biochemischen Laboratorien als trennscharfe und empfindliche Methode eingebürgert. Bereits die erste Auflage des vorliegenden Werkleins aus dem Jahre 1968 (in deutscher Sprache) hat in kurzer aber glücklicher Weise alle methodischen und viele anwendungstechnische Belange behandelt und auch demjenigen, der die Methode schon gebrauchte, viele nützliche Anregungen gegeben. Die Zweitaufgabe in Englisch ist größtenteils nur wenig verändert, jedoch mit wichtigen Neuanwendungen ergänzt. So wird speziell ein Kapitel über die Molekulargewichtsbestimmung von Proteinen und Nukleinsäuren hinzugefügt. Im weiteren sind auch neue Gel-Systeme, neue Farbreaktionen und, wie erwähnt, eine Reihe neuer interessanter Anwendungsmöglichkeiten angeführt. Auf 220 Seiten wird sowohl dem Anfänger wie dem Routinier alles geboten, was er zur Einführung oder zur Perfektionierung dieser wichtigen Arbeitstechnik benötigt. Der Besitzer der ersten Auflage hingegen kann sich wahrscheinlich die relativ hohe Ausgabe von etwa 80 Franken zur Anschaffung dieses Buches ersparen.

P. Zahler

*Infrarotspektroskopie.* Grundlagen, Anwendungen, Interpretation. Von H. J. HEDIGER. Methoden der Analyse in der Chemie, Band 11. VIII + 219 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1971. Gebunden DM 48,-. – Die Infrarotspektroskopie ist heute eine echte Routinemethode im Bereich der organischen Chemie geworden. Ihre wesentlichsten Einsatzgebiete sind die Identifikation von Substanzen verschiedener Herkunft mit bekannten Proben, die Bestätigung vermuteter Strukturformeln sowie die Bestimmung von Strukturelementen einer unbekannten Substanz. In jedem dieser Fälle erfolgt die Interpretation der Spektren semiempirisch. Von enormem Nutzen ist dabei eine reichhaltige, systematisch und übersichtlich geordnete Datensammlung, wie sie im vorliegenden Buch in hervorragender Weise realisiert ist. Den Korrelationstabellen und Bandenkommentaren sind einige Kapitel über Theorie, Instrumentierung und Probenzubereitung vorangestellt. Sie sind auf die Praxis ausgerichtet und behandeln den Stoff knapp, aber ausreichend. Eine etwas weitergehende Darstellung der Theorie ist im letzten Kapitel

zusammengestellt, das den Anschluß an eigentliche Theoriewerke vermittelt. 32 interpretierte Spektren zeigen, wie die einzelnen Gruppenfrequenzen zueinander in Beziehung zu setzen sind. Das Buch ist in erster Linie ein Nachschlagewerk für die semiempirische Bandenzuordnung. Im weiteren vermittelt es dem wenig oder gar nicht vorgebildeten Leser alle jene Kenntnisse, die für die Praxis notwendig sind, ohne ihn mit fürs erste nicht unbedingt notwendiger Theorie zu belasten.

J. T. Clerc

*Polarography of Metal Komplexes.* Von D. R. CROW. XIV + 203 Seiten. Academic Press, London/New York 1969. Gebunden 65 s. – In 10 Kapiteln wird in diesem Buch erst in die Grundlagen der quantitativen Komplexchemie und in die Basistheorie der Polarographie eingeführt. Weitere Kapitel befassen sich mit den verschiedenen polarographischen Methoden und der experimentellen Technik. Die Beschreibung des polarographischen Verhaltens der Metallkomplexe ist sinnvoll aufgeteilt nach der Reversibilität der diffusionskontrollierten Elektrodenprozesse bzw. nach den kinetisch dominierten Reaktionsabläufen. Trotz des kleinen Umfangs gibt dieses Buch einen vollständigen Überblick über die verschiedenen polarographischen Methoden zur Untersuchung der Metallkomplexe bezüglich Zusammensetzung, Stabilität und kinetischem Verhalten. Es ist vor allem demjenigen zu empfehlen, der sich in diesem Gebiete erstmalig zu orientieren hat. Angenehm fallen die saubere Behandlung der mathematischen Probleme und die geschickt selektierte Auswahl der Angaben der Originalliteratur auf.

R. Gut

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

*Compendium of Organic Synthetic Methods.* Von I. T. HARRISON und S. HARRISON. XV + 529 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 5.75.

*Meßergebnisse und ihre Auswertung.* Eine Anleitung zum praktischen naturwissenschaftlichen Arbeiten. Von G. L. SQUIRES. De-Gruyter-Lehrbuch. 240 Seiten. Verlag de Gruyter, Berlin/New York 1971. Broschiert DM 29,-.

*Reactions of Molecules at Electrodes.* Herausgegeben von N. S. HUSH. XIV + 498 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 9.50.

*Le Chimiste, Vol. 3: La Chimie en Solvants Non-Aqueux.* Von B. TRÉMILLON. 249 Seiten. Presses Universitaires de France, Paris 1971. Broschiert.

*Structures, Mechanisms and Spectroscopy: 120 Problems, 60 Solutions for the Organic Chemist.* Von J. C. MAIRE und B. WAECELL. Documents on Chemistry, Vol. 2. XII + 300 Seiten. Gordon & Breach, Science Publishers, London/New York/Paris 1971. Gebunden £ 3.10.

*Treatise on Analytical Chemistry, Part II: Analytical Chemistry of Inorganic and Organic Compounds, Vol. 14.* Herausgegeben von I. M. KOLTHOFF und P. J. ELVING. XVII + 444 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 11.75.

*Progress in Bio-Organic Chemistry, Vol. 1.* Herausgegeben von E. T. KAISER und F. J. KÉZDY. IX + 369 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 7.00.

*The Chemistry of the Azido Group.* Herausgegeben von S. PATAI. The Chemistry of Functional Groups. XIII + 626 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 12.50.

*Schweizer Pioniere der Wirtschaft und Technik, Vol. 24: Zwei Basler Pioniere: Fritz Hoffmann-La Roche, Heinrich Eduard Gruner.* Herausgegeben vom Verein für wirtschaftshistorische Studien. 86 Seiten. Verlag der Buchdruckerei Wetzikon, 1971. Broschiert Fr. 8,-.

*Le Sorbitol.* Von F. BAUDART. X + 104 Seiten. Verlag Dunod, Paris 1971. Broschiert.

*Grundzüge der Strukturchemie anorganischer Verbindungen.* Von W. E. ADDISON. VIII + 176 Seiten. Verlag Thieme, Stuttgart 1971. Broschiert DM 11,80.

*La Cinétique des Réactions en Chaines.* Von L.-R. SOCHET. Fondements de la Chimie moderne, Vol. 10. XI + 192 Seiten. Verlag Dunod, Paris 1971. Broschiert.

*Handbuch der analytischen Chemie.* Herausgegeben von W. FRESENIUS und G. JANDER. Teil III: Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden. Band III, aα1: Elemente der dritten Hauptgruppe, Bor. 2. Auflage bearbeitet von G. WÜNSCH und FL. UMLAND. XVI + 185 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1971. Gebunden DM 76,-.

*Topics in Stereochemistry, Vol. 6.* Von N. L. ALLINGER und E. L. ELIEL. XII + 296 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 9.35.

*Laborpraxis.* Von W. FELBER. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1971. Einführung: 173 Seiten. MDN 9,-. Chemisch-technische Analysen und präparative Arbeiten: 126 Seiten. Preis MDN 7,-.

*Les Alcools.* Von L. ROUGEOT. «Que sais-je?» Nr. 1446. 126 Seiten. Presses Universitaires de France, Paris 1971.

*Crystal Structures, Vol. 6, Part II.* Von W. G. WYCKOFF. 2nd Edition. VIII + 615 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 17.50.

*Stereochemistry in Carbohydrates.* Von J. F. STODDART. XII + 249 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 7.00.

*Preparative Gas Chromatography.* Edited by A. ZLATKIS and V. PRETORIUS. VIII + 402 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 8.50.

*Hydrothermal Synthesis of Crystals.* Herausgegeben von A. N. LOBACHEV. A Special Research Report, translated from Russian. XIV + 153 Seiten. Consultants Bureau, New York/London 1971. Broschiert \$ 22.40.

*Physicochemical Characteristics of Oligonucleotides and Polynucleotides.* Von B. JANIK. VIII + 213 Seiten. Plenum Press, New York/Washington/London 1971. Gebunden £ 16.24.

*Chemie, faszinierende Wissenschaft.* Von P. FARAGO. Wege zum Wissen. 184 Seiten. Umschau-Verlag, Frankfurt am Main 1971. Gebunden DM 9,80.

*Einführung in die Korngrößenmeßtechnik.* Von W. BATEL. 3., verbesserte Auflage. XI + 214 Seiten. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York 1971. Gebunden DM 48,-.

*Schweizerisches Lebensmittelbuch, 2. Band, Teil II: Spirituosen, Künstliche Süß-Stoffe, Tee und Kräutertee.* Bearbeitet von der Schweizerischen Lebensmittelbuchkommission und dem Eidgenössischen Gesundheitsamt. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1971. Gelocht für Ordner.

*Neue Verfahren der Chemischen Technik.* Band 68 der Dechema-Monographien. 528 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1970. Preis für Dechema-Mitglieder und Mitgliedvereine der Europäischen Föderation für Chemie-Ingenieur-Wesen DM 85,80, für Nichtmitglieder DM 107,25.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Neue Farbstoffe und Musterkarten

#### ® Relcasymschwarz D-B

Relcasymschwarz D-B, eine casein- und bindemittelfreie Pigmentdispersion von hoher Ausgiebigkeit, ergänzt die Relcasynd-Pigment-Gamme. Das Produkt zeichnet sich durch hervorragende Echtheiten aus, besitzt eine gute Dispersionsstabilität und ergibt ein sehr tiefes Schwarz. Außerdem ist es ausgezeichnet glanzstoßbar, hitzebeständig und rückpolierbar und bewirkt eine hohe Oberflächenruhe. Der Farbstoff verträgt sich zudem sehr gut mit den üblichen Zurichtprodukten.

Relcasymschwarz D-B eignet sich für die Bügel- und Stoßzurichtung aller Lederarten und kann – dank besonders gutem Verlauf und hoher Deckkraft – auch für Finishes bei der Schuhausrüstung sehr gut verwendet werden.

#### Metomegachrommarineblau ML

Dieses wirtschaftliche, neutrale und brillante Marineblau bereichert das bewährte Sortiment der Metomegachrom-Farbstoffe der SANDOZ AG, Basel. Es dient zum einbadigen Färben von loser Wolle, Wollkammzug oder Webgarnen auf Kreuzspulen. Kennzeichnend sind die sehr gute Lichtechtheit und die hohen Naßechtheiten sowie die perfekte Carbonisier-, gute Dekatur- und sehr gute Pottingechtheit der Färbungen. Metomegachrommarineblau ML bietet für das Färben auf Apparaten eine Löslichkeit bis zu 70 g/Liter.

Der neue Farbstoff läßt sich mit allen Metomegachrom-, aber auch mit Lanasynd- und Lanasyndreinen-Farbstoffen kombinieren. Zudem kann er in der HT-Färberei (bei 106°C) eingesetzt werden.

Das neue Marineblau – mit seinen vorteilhaften Eigenschaften – erweitert die färberischen Möglichkeiten (Musterkarten-Nachtrag 0150/4589/71).

## 25 Jahre Chimia

Mit dem vorliegenden Heft 12/1971 schließt die *Chimia*, Monatsschrift des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, ihren 25. Jahrgang ab.

Schon seit dem Jahre 1914 bestand in der Schweiz eine Publikation, die mit wechselnden Untertiteln als *Schweizerische Chemiker-Zeitung* bekannt war. Bald nach der Gründung des Chemiker-Verbandes im Jahre 1920 wurde sie dessen offizielles Organ. Fast dauernd hatte sie mit beträchtlichen Existenzsorgen zu kämpfen, obschon in der damaligen Zeit noch nicht von einer Flut von Zeitschriften gesprochen werden konnte. Diese Existenzsorgen dürften parallel zu denjenigen des Chemikerstandes überhaupt verlaufen sein.

Die Leitung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes glaubte in einer Neugründung ein Heilmittel zu erkennen. Die Diagnose erwies sich in der Folge als recht zutreffend. Die Chronik des SChV berichtet: «Es war nicht nur Tatendurst, sondern es drängte sich einigermaßen auf, daß der damalige Präsident des Schweizerischen Chemiker-Verbandes, PD Dr. H. MOHLER, Zürich, nach einer Lösung suchte und es verstand, unsere heutige Monatsschrift zu gründen.» Diese Gründung erfolgte auf Beschluß der außerordentlichen Generalversammlung vom 19. Oktober 1946 in Basel. Daß das damalige Fehlen ausländischer Zeitschriften den Entschluß erleichterte, darffüglich erwähnt werden. Der nachmalige Professor MOHLER betreute an der Spitze einer Redaktionskommission die Herausgabe der Monatsschrift. Die Zusammensetzung dieser Kommission erfuhr mannigfachen Wechsel. Von der Gründung bis zum heutigen Tag sind ihr die Herren Professoren CHERBULIEZ, Genf, und FEITKNECHT, Bern, treu geblieben.

Die erste veröffentlichte Arbeit stammte von P. KARRER und behandelte das aktuelle Thema «Vitamine als Bausteine von Fermenten». In diesem ersten Heft zu Beginn des Jahres 1947 führte der Redaktor aus: «Sie (die *Chimia*) setzte sich das Ziel, der Fortbildung des Chemikers (und verwandter Berufsarten) zu dienen, sie orientiert über Fortschritte der wissenschaftlichen und praktischen Chemie, über Wirtschafts-, Patent-, Berufs- und Standesfragen und will den Chemiker auch durch Referate, Rezensionen, Sitzungs- und Verhandlungsberichte auf dem laufenden halten.»

Die Jubiläumschronik (1970) des SChV kommt dazu zu folgendem Schluß: «Dieses Ziel wurde in einigen Sparten vertieft, in andern eingeschränkt. Es darf wohl festgehalten werden, daß die Überprüfung der Ziele unserer Zeitschrift immer wieder ergibt, daß ihr beson-

derer 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 im wesentlichen in die Belange der *Helvetica Chimica Acta* hineingreifen.»



Prof. Dr. Hermann Mohler Redaktor 1947–1953

Die beiden Zeitschriften ergänzen sich tatsächlich recht gut. Übersichtsreferate, die in der *Chimia* bisher den Hauptteil ausmachten, bringen die *Helv. Chim. Acta* nicht oder nur ausnahmsweise. Daß sie einem Bedürfnis entsprechen, beweist übrigens die oft erstaunlich große Zahl der Anfragen nach Separata, die an die Autoren gerichtet werden. Die Rubrik «Kurze Mitteilungen», die es ermöglichte, vorläufige Forschungsergebnisse sehr rasch mitzuteilen und zur Priorität anzumelden, war lange Zeit der *Chimia* vorbehalten; heute bringen die *Helv. Chim. Acta* allerdings ebenfalls Vorläufige Mitteilungen. Was die *Chimia* den *Helv. Chim. Acta* bisher vollständig überlassen hat, sind längere Originalpublikationen. Eine Exklusivität der *Chimia* sind andererseits Autoreferate von in der Schweiz gehaltenen Vorträgen sowie die Verzeichnisse der Chemie-Dissertationen, die an Schweizer Universitäten angenommen wurden.

Mit dem Ausbau der Tätigkeit des SChV veröffentlichte die *Chimia* soweit als möglich auch die Vorträge der Tagungen und Symposien, die er veranstaltete. Mehrfach kam es auch zur Herausgabe von Supplementa, welche die Vorträge und ihre Diskussionen mehrtägiger Vortragsreihen wiedergeben.

Der bloße äußere Aufbau der Zeitschrift hat sich in den 25 Jahren wenig geändert. Zeitschriftenreferate wurden ab 1954 weggelassen, und 1961 wurde die Patentrundschau aufgehoben, beides in der Absicht, den zur Verfügung stehenden Raum interessanteren Sparten zu überlassen. Die Rubrik «Kurze Mitteilungen» hat stetig an Umfang zugenommen, ohne daß das Niveau gesenkt wurde.

#### Die Redaktoren

In der Nr.10 des 7. Jahrganges im September 1953 teilte der Vorstand mit, daß Professor MOHLER einem neuen ehrenvollen Auftrage für Arbeiten der UNESCO in Bagdad gefolgt sei. Er würdigte und verdankte die Verdienste des scheidenden Redaktors an der Gründung und Gestaltung der Zeitschrift: «Prof. Dr. H. MOHLER hat es verstanden, der *Chimia* innert kurzer Zeit in der chemischen Fachliteratur eine Anerkennung und Wertschätzung zu verschaffen, welche weit über die Grenzen unseres Landes hinausgehen.» Zugleich wurden auch die Verdienste hervorgehoben, die sich Dr. CH. SCHWEIZER während der Abwesenheit Professor MOHLERS mit der Betreuung der *Chimia* erworben hat.



Prof. Dr. Hans Ammann Redaktor 1953–1955

Ende 1953 übernahm der damalige PD an der ETH, Dr. HANS AMMANN, Fribourg, zunächst interimistisch die

Redaktion und widmete sich mit Umsicht und Geschick bis Ende 1955 der Weiterführung und dem Ausbau der *Chimia*.

Eine Blütezeit folgte dann unter der Leitung von Prof. Dr. W. BUSER in den Jahren 1956 bis zu seinem Tode im Jahre 1959. Professor BUSER war zugleich Vorsitzender der Wissenschaftlichen Kommission. Damit hat er neben den Redaktionsgeschäften eine Reihe von Tagungen, als letzte die Vortragsreihe an der I. ILMAC 1959, bestimmt und organisiert.



Prof. Dr. Wilhelm Buser Redaktor 1956–1959  
† 1959

Seither besorgt Prof. Dr. H. NITSCHMANN (1. März 1960), unterstützt von der Inhaberin des damals geschaffenen Redaktionssekretariates, Frau THERESE BUSER, mit größter Gewissenhaftigkeit unsere Monatschrift. Herr NITSCHMANN hat es verstanden, der Publikation eine gediegene Prägung zu verleihen. Die gerade in letzter Zeit von vielen Seiten eingegangenen Anerkennungen darf er größtenteils auf sein Konto buchen.

#### Administratives

Mit dem Erscheinen der *Chimia* stellte der Verlag Rascher die Herausgabe der *Schweizerischen Chemiker-Zeitung* ein und übernahm den Kommissionsverlag der neuen Zeitschrift. Der Verband selbst zeichnete als Verleger, übertrug aber 1957 den Verlag der Firma H. R. Sauerländer & Co., Aarau, die von Anfang an den Druck besorgte. Seither hat das Verlagsverhältnis mit der Sauerländer AG verschiedene Modifikationen erfahren und nimmt auf den 1. Dezember 1971 eine Form an, die hoffentlich für den Verlag wie für den SChV optimale Verhältnisse schafft.



Prof. Dr. Hans Nitschmann Redaktor seit 1960

Von den ersten Jahren des Bestehens an wurde die *Chimia* über den Zeitschriftenfonds von der Industrie,

vornehmlich der Basler chemischen (letztmals 1969), unterstützt. Nur so wurde ihre gesunde Entwicklung ermöglicht. Wir gedenken dieser Unterstützung dankbar. Seit 1970 glaubt der Schweizerische Chemiker-Verband ohne diese Unterstützung auszukommen. Verschiedene Dispositionen, so auch ein geplanter Ausbau vom nächsten Jahrgang an, lassen hoffen, daß dem wirklich so sei.

Wenn die durchschnittliche Seitenzahl der Hefte in den ersten zehn Jahrgängen bei 290 lag, stieg sie in der Folge auf 470. Das grüne Kleid, vom SchV als «Hausfarbe» des Hauses Sauerländer übernommen, erfuhr mit dem Jahrgang 1969 eine Modernisierung und wird im Jahrgang 1972 erneut eine Wandlung durchmachen. Besondere Sorgfalt wurde der Registrierung, die in verdankenswerter Weise von Herrn STEINMANN von der Sauerländer AG besorgt wurde, zuteil. Das Autoren- und Sachregister des Bandes 1970 umfaßt 26 Seiten.

### Schluß

Wir dürfen mit Überzeugung anerkennen, daß die wenn auch noch junge Jubilarin eine erfreuliche Entwicklung hinter sich hat und daß ihr Zustand berechtigte Hoffnung für ein weiteres Gedeihen zuläßt. Allen, die dazu beigetragen haben, daß wir diesen Schluß ziehen können, sei herzlich gedankt.

Dr. Max Lüthi

Präsident des SchV

## Ausblick

Mit Beginn des Jahres 1972 wird die *Chimia* nicht nur in neuem Gewande, sondern auch mit erweitertem Inhalt erscheinen.

In der Rubrik «Wissenschaft – Forschung» werden wie bisher Übersichtsartikel, Kurze Mitteilungen und Vortragsreferate zum Abdruck kommen. Die Redaktion dieses Teiles wird weiterhin durch Prof. Dr. H. NITSCHMANN, Bern, besorgt.

Neu aufgenommen wird die Rubrik «Praxis – Technik – Industrie». Ihre Redaktion übernimmt Dr. MAX LÜTHI, Burgdorf. Mit diesem Teil möchte die *Chimia* in ver-

mehrtem Maße die Praxis-orientierten Chemiker sowie einen möglichst großen Kreis von in der chemischen Industrie tätigen Nichtchemikern ansprechen. Der Inseratenteil dürfte mit dieser neuen Rubrik und dank ihr eine Erweiterung erfahren, die sicher auch im Interesse der Leser liegt.

Eine dritte Rubrik «Chronik – Information – Literatur» wird den Abschluß des redaktionellen Teiles bilden. Sie wird von Frau THERESE BUSER, Bern, die weiterhin das Redaktionssekretariat betreut, zusammen mit den beiden Redaktoren bearbeitet.

Die Redaktion der *Chimia*

Der Vorstand des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

Der Verlag Sauerländer



## Instrumentierung in der Erfassung von Umweltsproblemen\*

Von W. G. STOLL

CIBA-GEIGY AG, Basel

### Summary

Analytical and physical chemists have made significant contributions in the field of monitoring water and air pollutants where very specialized and reliable instrumentation is required. Usually, as is shown on some examples, standard analytical methods are first developed into apparatus for series measurements. Most methods can, nowadays, be partly or fully automated and can be operated by unskilled personnel. The continuous large scale monitoring of air and water quality requires an integrated computerized surveillance system depending on the measurement of one or a few selected tracer pollutants. The difficulties of sampling and of detecting one particular pollutant at low concentration in the presence of a great number of other substances is pointed out. Internationalization of standards and of efforts to control emissions is particularly important.



Dr. W. G. STOLL bei der Eröffnung der 5. ILMAC

Der Ort, an dem wir uns heute zur Eröffnung der 5. ILMAC und gleichzeitig des «3. Schweizerischen Treffens für Chemie» versammelt haben, dient mit seinen Sälen und Hallen mehrmals im Jahre durch Tagungen, Ausstellungen und Messen zur Demonstration des Fort-

schrilles, eines Fortschrittes der Technologie und der Technik, der dazu beiträgt, das Leben breiter Schichten unserer Bevölkerung angenehmer und zum Teil sinnvoller zu gestalten. Nur wenige realisieren, daß der technische Fortschritt auch seine negativen Seiten mit sich bringt. Dazu gehört, was wir heute als Störung und Gefährdung unseres Lebensraumes, unserer Umwelt im weitesten Sinne bezeichnen. Der Begriff Umweltschutz ist bereits zu einem Schlagwort geworden. Noch vor wenigen Jahren war dieses Wort den meisten Menschen unbekannt, ja, es fehlte vollständig in unserem täglichen Sprachgebrauch, und in vielen Lexiken und Wörterbüchern ist dieses Wort noch gar nicht zu finden. Die Probleme um den Schutz unseres Lebensraumes beherrschen heute weitgehend die wissenschaftliche, politische und publizistische Szene, und es vergeht kaum ein Tag, an dem der Zeitungsleser nicht durch Berichte über Umweltgefährdung in Alarmzustand versetzt wird. Wir benötigen aber dringend eine sachliche Orientierung der Bevölkerung durch die verantwortlichen Fachgremien und Behörden. Mit Schlagworten wird keine Umwelt verbessert, sondern nur durch fundierte wissenschaftliche Arbeiten, sachliche Orientierung und aktive Mitarbeit eines jeden einzelnen von uns.

Was einige Pioniere des Naturschutzes vor Jahrzehnten als potentielle Gefahr vorausgesehen haben, diese Vision von verpesteter Luft und verschmutzten Gewässern ist heute an vielen Orten leider sichtbare Wirklichkeit geworden. Jedermann kennt die unschönen Bilder von brennenden und übelriechenden Schuttalagerungen, von schmutzigen und schäumenden Bächen und Flüssen, von amerikanischen, japanischen und europäischen Großstädten, wenn an Tagen mit ungünstiger Wetterlage sich der Smog bildet. Selbst bei uns können, wie eine Aufnahme (Abb. 1) aus der allernächsten Nachbarschaft von Basel zeigt, Dunstglocken auftreten, vor allem bei meteorologischen Inversionslagen.

Jedermann weiß auch, daß die Gefahr für unseren natürlichen Lebensraum mit der Bevölkerungsexplosion, mit der fortschreitenden Zivilisierung und der damit verbundenen Technisierung ständig zunimmt. Uns alle beschäftigt die Frage, wie lange die Lebenserhaltungskapazität unseres Raumes noch ausreichen wird und wie wir der weiteren Verschlechterung unserer Umweltbedingungen entgegenwirken können.

Als Angehörige eines Industriestaates müssen wir uns vor allem mit der Belastung unserer Umwelt durch die Folgen der Technologie auseinandersetzen. Mit der heute eingetretenen Ernüchterung bei der Betrachtung des entstandenen Schadens ist gleich auch die Frage nach

\* Vortrag, gehalten am 13. September 1971 in Basel, zur Eröffnung der 5. Internationalen Fachmesse für Laboratoriums- und Verfahrenstechnik, Meßtechnik und Automatik in der Chemie (ILMAC) und des 3. Schweizerischen Treffens für Chemie.





Abb. 1. Dunstsicht am Rhein in der Nähe von Basel

Schuldigen, nach Sündenböcken aufgetaucht. Leider stellt sich bei der Diskussion von Umweltfragen oft eine gefährliche und unfruchtbare Polarisierung ein, eine Unterscheidung in Opfer und Schuldige. Die Schuldigen sind in den Augen vieler einfach die Industrie und deren Technologie. In Wirklichkeit ist diese Formulierung jedoch nicht ganz richtig. Ein jeder von uns verlangt wohl die Segnungen der Technologie, kämpft aber gegen Verschmutzung im allgemeinen nur dann, wenn es seinen Selbstinteressen nicht entgegenläuft. Wer verzichtet z. B. auf das Auto, obwohl man weiß, daß der Automobilverkehr innerhalb unserer Städte in allererster Linie für die Luftverpestung verantwortlich ist? Schließlich ist also doch jeder einzelne von uns gleichzeitig Verursacher und Opfer der Verschmutzung. Aber auch die Industrie und die Technik können sich der Vorwürfe nicht entziehen, lange Zeit die Anliegen der Umwelt viel zu wenig beachtet zu haben; die Gefahren wurden teilweise bewußt oder unbewußt übergangen. Oft fehlten neben den technischen Voraussetzungen auch die Grundlagen zur Erkennung der Gefahren. Heute hat aber doch eine fortschrittliche Industrie ihre Ansichten weitgehend revidiert und trägt aus eigenem Antrieb viel zur Behebung des Unheils bei. Außerdem ist der neue Wissenschaftszweig der Ökologie, welcher sich mit dem Gleichgewicht der Ansprüche unserer Zivilisation und den lebenserhaltenden Elementen der natürlichen Umwelt befaßt, glücklicherweise im Begriffe, sich in die notwendige Breite zu entwickeln.

In diesem Zusammenhang ist es vielleicht ganz interessant, wieder einmal darauf hinzuweisen, welches die Hauptverursacher der Luft- und Gewässerverschmutzung sind. Die Zahlen der Tabelle 1 stammen aus der BRD. Wir wissen, daß Statistiken immer mit Vorbehalt zu interpretieren sind, besonders wenn die regionalen Unterschiede beträchtlich sein können. Im großen und ganzen werden diese Zahlen aber auch für Länder mit ähnlicher Industrialisierung und ähnlichem Lebensstandard stimmen. Am Gesamttotal der *Luftverunreinigung* ist demnach der Verkehr mit 54% beteiligt, thermische Kraftwerke und Hausbrand mit etwa 30% und die Industrie, allerdings ohne ihre eigenen thermischen

Tabelle 1. Emission luftfremder Stoffe im Jahre 1970 im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland

| Luftfremde Stoffe | Verkehr |    | Kraftwerke und Hausbrand |    | Industrie ohne Kraftwerke |    | Gesamt |
|-------------------|---------|----|--------------------------|----|---------------------------|----|--------|
|                   | Mio t   | %  | Mio t                    | %  | Mio t                     | %  | Mio t  |
| Kohlenmonoxid     | 8       | 94 | 0,1                      | 1  | 0,4                       | 5  | 8,5    |
| Schwefeldioxid    | 0,1     | 3  |                          | 88 | 0,3                       | 9  | 3,5    |
| Kohlenwasserstoff | 1,7     | 57 | 0,3                      | 10 | 1,0                       | 33 | 3      |
| Stickoxide        | 0,9     | 36 | 1,3                      | 52 | 0,3                       | 12 | 2,5    |
| Feststoffe        | 0,1     | 4  | 1,2                      | 48 | 1,2                       | 48 | 2,5    |
| Gesamt            | 10,8    | 54 | 6,0                      | 30 | 3,2                       | 16 | 20     |

Energiezentralen, mit etwa 16%. Auffallend in dieser Tabelle ist auch, daß das hochgiftige Kohlenmonoxid praktisch nur aus dem Verkehr, d. h. aus den Abgasen der Automotoren, stammt.

Bei der Gewässerverschmutzung wurden ähnliche Untersuchungen angestellt. Nach Statistiken aus den USA werden dort jährlich etwa 200 Milliarden Liter verschmutztes Wasser erzeugt; in diesem Falle sind die Verursacher zu etwa 60% die Industrie, zu 25% die kommunalen Abwässer und zu 15% die Landwirtschaft. Die Proportionen dürften auch bei uns in ähnlichen Größenordnungen liegen.

Es ist klar, daß sowohl kurz- wie langfristig sehr große Investitionen für die Vorkehrungen zur Sauberhaltung unserer Umwelt erforderlich sind. Kosten, die schließlich größtenteils vom einzelnen Bürger getragen werden müssen in Form von Steuern oder höheren Preisen für Produkte der Technologie und der Intensivlandwirtschaft. In vielen Ländern, so auch in der Schweiz, ist die Bevölkerung (nach der Annahme der Ergänzung der Bundesverfassung durch den Umweltschutzartikel) entschlossen, dafür aufzukommen und dem Staat die notwendigen Kompetenzen zu geben, die Forschung auf diesem Gebiet zu fördern und Maßnahmen zur Verminderung bzw. Ausschaltung von Emissionsquellen zu erzwingen.

Es ist erstaunlich, wie außerordentlich wenig wir heutzutage noch über unser Umweltsystem wissen, ein System, welches aus einer großen Anzahl von Untersystemen zusammengesetzt ist, welche oft wieder, wenn auch nur entfernt oder nicht erkennbar, voneinander abhängen. Wir wissen z. B. sehr wenig Konkretes darüber, wie Lebewesen auf die langandauernde Einwirkung niedrig konzentrierter pollutierender Stoffe reagieren. Wir wissen praktisch noch nichts über die Verschiebung des Gen-Pools und ihrer Konsequenzen unter dem Einfluß der Umweltveränderung. Oder: wir wissen noch sehr wenig darüber, weshalb das Algenwachstum in einem See viel stärker von einem bestimmten Nährstoff abhängt als in einem anderen. Es wird noch einen immensen Aufwand von multidisziplinärer Forschung erfordern, bis auch nur die einfachsten Zusammenhänge klar dargestellt werden können.

Zuerst sollte man doch definieren können, was überhaupt eine «kontaminierende», eine «pollutierende» oder eine «gefährliche» Verschmutzung ist. Ein kontaminierender Stoff kann m.E. dann im Sinne des Umweltschutzes als pollutierend deklariert werden, wenn er etwas Bestimmtes, das von den Lebewesen geschätzt wird oder für sie lebensnotwendig ist, negativ beeinflusst und dazu in genügender Konzentration vorhanden ist. So wird z.B. Wasserdampf im allgemeinen kaum als Kontamination zu bezeichnen sein. Wird er dagegen in übergrößer Menge ausgestoßen und verursacht er lokale meteorologische Veränderungen, so wird auch harmloser Wasserdampf zu einer Pollution.

Um die Verunreinigung von Luft, Wasser und Boden unter Kontrolle halten zu können und auf ein für alle Lebewesen unschädliches und nicht belastigendes Maß herunterzudrücken, sind zwei Dinge Voraussetzung: erstens müssen die zulässigen Grenzen für alle in Betracht kommenden medienfremden Stoffe festgelegt sein; zweitens müssen betriebssichere, relativ billige und einfach zu handhabende Meßmethoden zur quantitativen Bestimmung der Verunreinigung vorhanden sein.

Zu Punkt 1: Es bestehen in den meisten Industriestaaten bereits gewisse Normen, welche auf Grund der bisherigen Forschungsergebnisse aufgestellt wurden und welche in den meisten Ländern ziemlich ähnlich sind. In der Schweiz bestehen vorderhand auf eidgenössischer Ebene die «Richtlinien über die Beschaffenheit abzuleitender Abwässer» vom 1. September 1966 sowie die Richtwerte für den Schwefeldioxidgehalt der Luft der Eidgenössischen Kommission für Lufthygiene. Daneben existieren zum Teil verschärfte kantonale und Gemeindeverordnungen. Oft führt die derzeit geltende Gesetzgebung zu hartnäckigen Verfahren zwischen Industrie, regionalen Aktionskomitees und Behörden. Es darf erwartet werden, daß das «Revidierte Bundesgesetz über den Schutz der Gewässer» und die nachfolgenden Ausführungsbestimmungen mehr Klarheit in bezug auf Normen und Kompetenzabgrenzungen bringen werden.

Zum Punkt 2, um zum eigentlichen Thema meines Referates zu kommen, möchte ich auf einen wichtigen Beitrag zur Lösung der Probleme hinweisen, der selten erwähnt oder als Selbstverständlichkeit vorausgesetzt wird. Es ist dies der Beitrag des analytischen und physikalischen Chemikers, seiner Instrumentation und seiner Arbeitsmethoden, welcher ohne Zweifel die Basis für das große Gerüst der Bewältigung der Probleme des Umweltschutzes bildet. Für die in Zukunft mindestens ebenso wichtigen Probleme der Lärmbekämpfung und der Bekämpfung der Gefahren durch radioaktive Strahlung braucht es in erster Linie den Einsatz der Physik, der Präventiv- und Arbeitsmedizin. Mit diesem Aspekt möchte ich mich hier nicht befassen.

Die Analytik mit ihren klassischen und modernen chemischen und physikalischen Methoden machte in den letzten Jahren gewaltige Fortschritte und ist heute in

der Lage, praktisch sämtliche Stoffe in äußerst geringer Konzentration nachzuweisen.

Sehr viel dazu beigetragen haben vor allem die Verbesserungen und Neuentwicklungen auf dem Gebiete der Stofftrennung, speziell bei den chromatographischen Verfahren. Es ist heute beispielsweise möglich, mit Hilfe von Transfertechniken Strukturbestimmungen an Mikrogramm-Mengen von dünnschichtchromatographischen Flecken auszuführen. Durch die direkte Kopplung von Massenspektrometern an Gaschromatographen ist eine Strukturbestimmung sogar an etwa  $10^{-12}$  g einer Komponente aus einem Substanzgemisch möglich. In der «industriellen Analytik» ist der Trend von der konventionellen, rein chemischen Analytik zur instrumentellen und schließlich stark automatisierten Analytik unverkennbar, sind doch die meisten rein chemischen Nachweismethoden viel zu aufwendig und arbeitsintensiv. Diesem Trend haben sich die Instrumentenhersteller durch die Entwicklung von teil- oder ganzautomatischen bzw. automatisierbaren Geräten angeschlossen, und in vielen industriellen Unternehmen mit größeren analytischen Abteilungen wurden eigene Spezialistengruppen zur Automatisierung von analytischen Geräten gebildet.

Die analytischen Probleme des Umweltschutzes sind sehr analog denen der Industrie, kompliziert einerseits durch die manchmal außerordentlich großen Verdünnungen der einzelnen Stoffe in teilweise aus vielen Komponenten bestehenden Gemischen, andererseits durch Einflüsse von weiteren Faktoren, z.B. von Wind und Wetter bei der Analyse der Luft. Eines der wichtigsten und gleichzeitig schwierigsten Probleme ist das der *Probenahme*, welche in jedem Falle repräsentativ und reproduzierbar sein soll. Eine noch so gute Messung führt bei falscher Probenahme oder falschem Standort des Meßwertgebers zu einer falschen Interpretation. So wäre z.B. eine Probenahme direkt aus der Abwasserfahne einer Einleitung nicht repräsentativ für die Wasserqualität eines gesamten Flusses oder eine Schwefeldioxidmessung durch nur *einen* Monitor nicht aufschlußreich für die Immission in einer geographischen Region.

Ein anderes wichtiges, mit der Analytik eng zusammenhängendes Problem betrifft die *Mengenmessung* von Abwässern wie von Abluft zur Bestimmung der totalen Lasten an emittierten Stoffen, welche in gewissen Fällen eine wichtigere Rolle spielen als die gesetzlich zulässigen Konzentrationen.

In meinen weiteren Ausführungen möchte ich mich zuerst mit der *Analytik des Wassers* befassen und mich dabei auf die Fragen des *Abwassers* beschränken, obwohl die Analyse des Frischwassers mindestens ebenso wichtige Probleme stellt. Die erwähnten eidgenössischen Richtlinien sind bei uns vorläufig noch die Grundlagen für die routinemäßigen Untersuchungen der Abwässer am Ort ihrer Einleitung in natürliche Wasserläufe, in der Fachsprache Vorfluter genannt. Die total 44 Anforderungen unterscheiden sich in eine Anzahl qualitativer und quantitativer Kriterien. Die rein *qualitativen Aspekte*

betreffen den Geruch, welcher zu keinen Unannehmlichkeiten Anlaß geben darf, die Farbe, welche den Vorfluter nicht sichtbar verfärben darf, und den Salzgehalt, welcher keine schädigende Wirkung auf Bauwerke ausüben soll.

Von den *quantitativen Richtwerten* lassen sich heute einige unspezifische Parameter mit einfachen Mitteln und mit genügender betrieblicher Sicherheit und Genauigkeit für die Kontrolle oder Überwachung eines Abwasserauslaufes bereits kontinuierlich erfassen; es sind dies:

Temperatur  
pH-Wert  
Leitfähigkeit (Salzgehalt)  
Trübung  
Gehalt an gelöstem Sauerstoff

Hier ist im allgemeinen lediglich die Anpassung einer Datenerfassungsanlage an existierende, durchaus konventionelle Meßapparaturen notwendig. Wenn einmal eingerichtet, läßt sich die Wartung dieser Instrumente und die Auswertung der Resultate durch angelerntes Personal vornehmen, ein Postulat, welches im Interesse einer Rationalisierung für sämtliche umweltanalytischen Belange anzustreben ist.

In den meisten abwasseranalytischen Laboratorien von Industrieunternehmen und staatlichen Stellen müssen jedoch vorderhand die meisten andern erforderlichen Kennwerte wie

ungelöste Stoffe  
absetzbare Stoffe  
biologischer Sauerstoffbedarf ( $B_{SB_5}$ ) ( $BOD_5$ )  
chemischer Sauerstoffbedarf ( $CSB$ ) ( $COD$ )  
totaler Sauerstoffbedarf ( $TOD$ )  
organischer Kohlenstoff ( $TOC$ )  
Metallionen  
Anionen  $Cl^-$ ,  $CN^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $S^-$ ,  $SO_4^-$  usw.  
Phosphate  
organische Lösungsmittel  
Öle und Fette  
Acidität  
Fischtoxizität

noch in speziell dazu eingerichteten Laboratorien zwischen mehrmals täglich bis einmal wöchentlich *diskontinuierlich* bestimmt werden. Die Skala der dazu notwendigen Meßmethoden reicht vom einfachen graduieren Imhoff-Trichter zur Bestimmung des absetzbaren Anteils über verschiedene Titrationsmethoden, z. B. für die Acidität, oder die Warburg-Methode (Abb. 2) für den biologischen Sauerstoffbedarf beim Abbau der organischen Schmutzstoffe durch besonders adaptierte Bakteriengemeinschaften bis zur Atomabsorption zum Spurennachweis von Metallionen. Elegant lassen sich neuerdings eine ganze Reihe häufig vorkommender Kationen und Anionen mit Hilfe von ionenspezifischen Elektroden bestimmen, welche Nachweisgrenzen bis zu

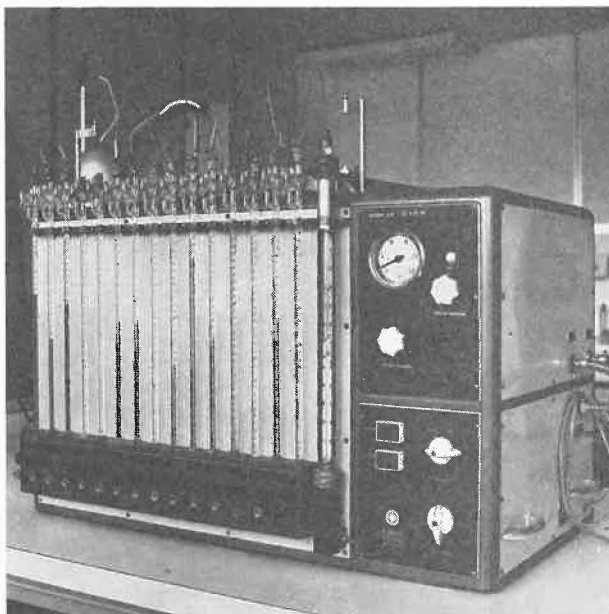


Abb. 2. Warburg-Apparat (für  $B_{SB_5}$ )

$10^{-7}$  Mol/Liter erreichen. Die Strukturbestimmung spezieller organischer Verunreinigungen benötigt oft den Einsatz kombinierter spektroskopischer Methoden wie Kernresonanz (NMR), Massenspektroskopie und Infrarotspektroskopie nach vorangegangener chromatographischer Trennung der Substanzgemische.

Im Prinzip können die meisten dieser Methoden bis zu einem gewissen Grade mechanisiert und automatisiert werden. Der damit verbundene arbeitsmäßige und finanzielle Aufwand wird sich vor allem dann lohnen, wenn ein Werk eine seiner Produktion entsprechende spezielle Abwasseranalytik betreibt und in kontinuierlicher Weise die Konzentration eines bestimmten Abfallstoffes, z. B.

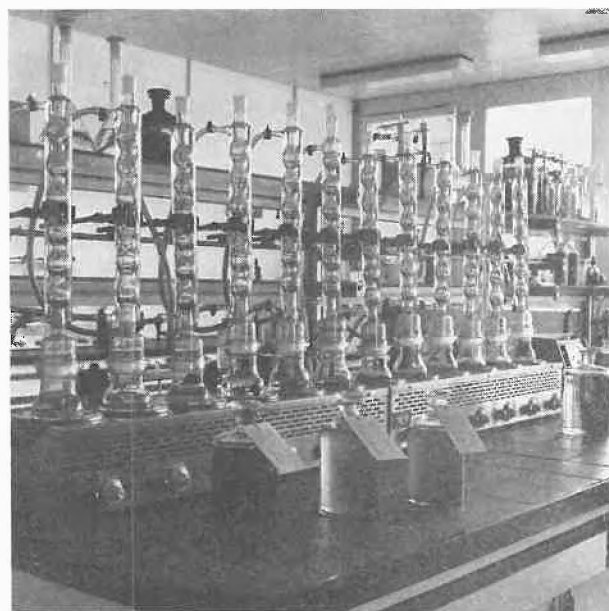


Abb. 3. Apparaturen für chemische Oxydation ( $CSB$ )

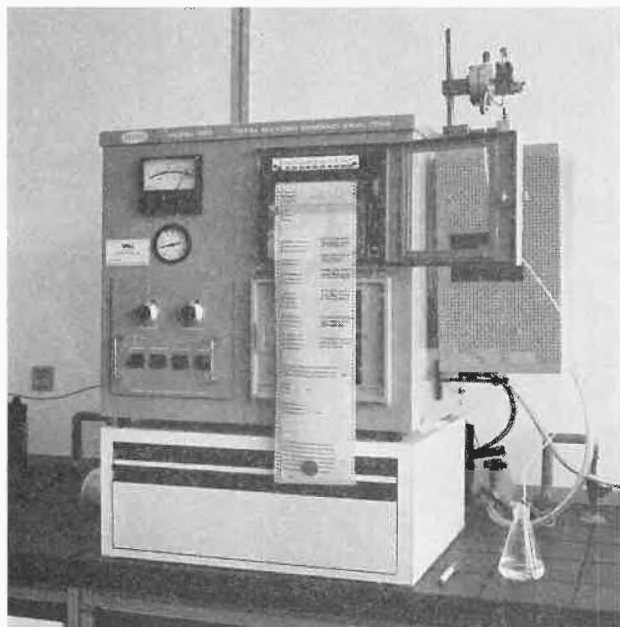


Abb. 4. Gerät zur Bestimmung des totalen Sauerstoffbedarfs (TOD)

die Mutterlauge aus einer Farbstoff-Fabrikation, im Abwasser mittels einer spektroskopischen Methode bestimmen will. Übrigens ist die Industrie – schon in ihrem eigenen Interesse – daran interessiert, zusätzlich zu den behördlichen Vorschriften eine solche produktespezifische Abwasseranalytik durchzuführen.

Der erste Schritt in Richtung Automatisierung einer Analysenmethode besteht meistens darin, die Messungen in Serien auszuführen. Abb. 3 zeigt ein solches Beispiel. Es ist eine Anordnung zur *Reihenbestimmung* der chemischen Oxydierbarkeit (COD, Chemical Oxygen Demand) der Abwasserinhaltsstoffe. In diesen Kolben mit Rücklaufkühlung werden gleichzeitig 12 Oxydationen mit Bichromat ausgeführt, anschließend wird das nichtverbraachte Bichromat – vorläufig noch manuell – zurücktitriert.

Bereits etwas weiter entwickelt sind die Geräte zur Bestimmung des organischen Kohlenstoffes und des totalen Sauerstoffbedarfes. Mit den in Abb. 4 gezeigten Automaten kann der *totale Sauerstoffbedarf* (TOD) zur Oxydation sämtlicher vorhandenen verbrennbaren Stoffe

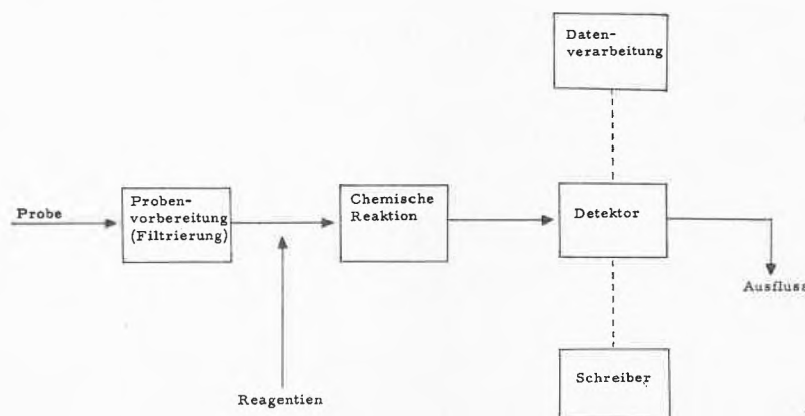
im Abwasser bestimmt werden. Die Probe wird automatisch angesogen, im Verbrennungsrohr in einem definierten Sauerstoff/Stickstoff-Strom verbrannt und der Restsauerstoff in einer Elektrolysezelle bestimmt und direkt registriert.

Der Traum des Abwasseranalytikers, ein Gerät zur Verfügung zu haben, welches *kontinuierlich sämtliche Abwasserkennzahlen* erfaßt, mobil, frei von Wartung und dazu noch billig ist, dürfte noch einige Zeit bis zur Realisation benötigen. Daß solche Geräte wünschenswert sind, zeigen die Erfahrungen der letzten Zeit, in der auch in Europa ausgedehnte Gewässervergiftungen durch ganz spezifische Quellen verursacht worden sind. Mit einer kontinuierlichen und gezielten Eigenüberwachung könnten derartige Unfälle weitgehend vermieden werden. Aber auch die staatlichen Organe benötigen derartige Instrumente zur lückenlosen Überwachung gefährdeter Flußläufe und Gewässer.

In letzter Zeit sind einige Geräte auf dem Markt erschienen, welche dieser idealen «black box» um einen großen Schritt näherkommen. Geräte, welche den quantitativen Nachweis von etwa 20 verschiedenen Faktoren erlauben. Damit lassen sich folgende Stoffe bzw. Werte erfassen:

- Ammoniak, Amine
- Nitrat, Nitrit
- Orthophosphat
- totale anorganische Phosphate
- Chrom, Kupfer, Eisen
- Acidität, Alkalinität, Härte
- Sulfat
- Phenol
- Cyanid
- Chemischer Sauerstoffbedarf (COD)
- Chlorid, Fluorid
- Silicat
- Farbe

Von den 20 möglichen Parametern können bei einem der erwähnten Geräte simultan deren 6 erfaßt werden, wobei die Probenahme entweder ganz kontinuierlich direkt aus dem Gewässer oder diskontinuierlich mittels Proberröhrchen erfolgt. Das Meßprinzip ist im nachfolgenden Schema dargestellt.



Die Wasserproben werden durch verschiedene Filter von Feststoffen befreit, in die 6 verschiedenen Meßkanäle aufgeteilt, dort dosiert mit spezifischen gelösten Reagentien versetzt, in Reaktionsgefäßen ausreagiert und kolorimetrisch nachgewiesen. Die Resultate können dann entweder direkt den Schreiberdiagrammen entnommen werden oder *via* Analog-Digital-Wandler irgendeiner Ausgangseinheit wie Lochstreifenstanzer oder Magnetband zur Weiterverarbeitung dem Computer zugeführt werden. Abb. 5 zeigt die Außenansicht eines solchen Gerätes. Es ist möglich, solche Meßstationen in mobilen kleinen Laboratorien, z. B. in einem Anhänger, nach der Ingangsetzung und Eichung während über drei Tagen unbeaufsichtigt zu betreiben. Daß solche Geräte bereits in der Praxis eingesetzt werden, zeigt diese Aufnahme einer mobilen Meßstation an einem stark belasteten Fluß in New Jersey (Abb. 6).

Um nun auf die Probleme der *Luft- und Abluftanalytik* überzugehen, möchte ich Sie an die bereits gezeigte Tabelle 1 erinnern, auf welcher die wichtigsten luftverunreinigenden Stoffe dargestellt sind. Obwohl tonnagemäßig das Kohlenmonoxid den weitaus größten Anteil der Verunreinigungen ausmacht, dürfen die in weniger großer Menge oder sogar nur in Spuren anfallenden Stoffe nicht übersehen werden, welche ebenso für unan-

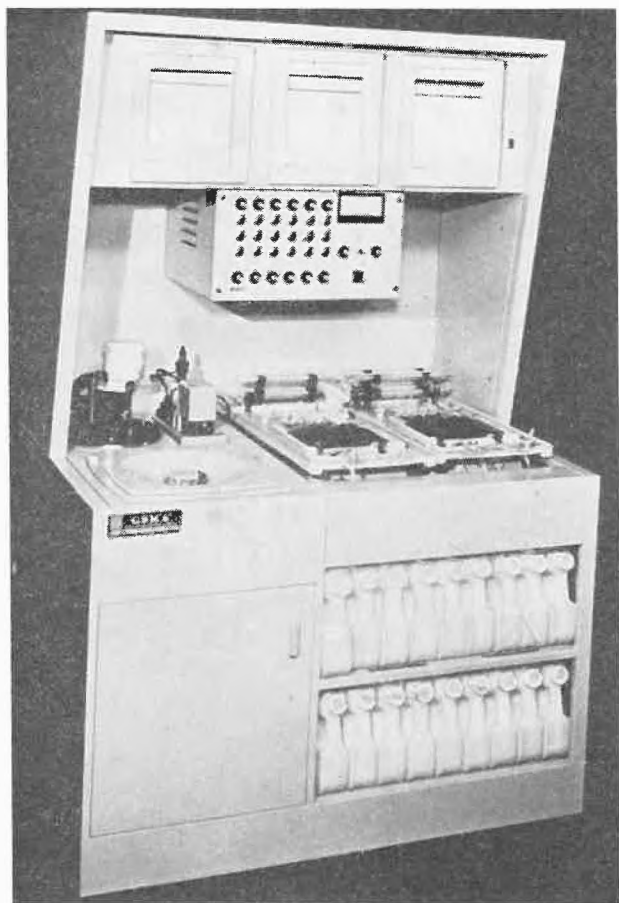


Abb. 5. Gerät zur vollautomatischen Bestimmung von Abwasserinhaltsstoffen

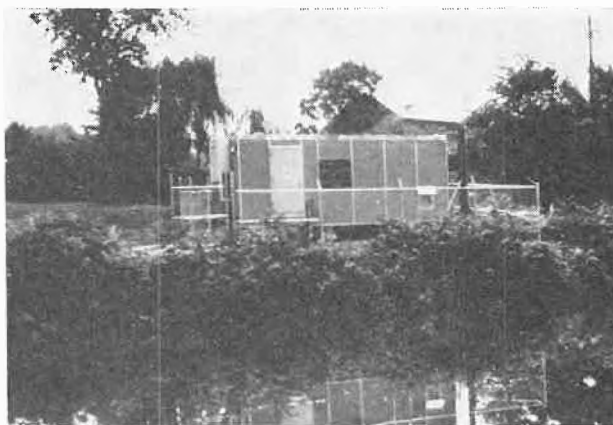


Abb. 6. Mobile Meßstation an einem Vorfluter

genehme oder gar gesundheitsschädliche Auswirkungen verantwortlich sind.

Unterteilen wir, allerdings ziemlich vereinfacht, die luftverunreinigenden Stoffe einerseits in die Kategorie *feste und flüssige Schwebestoffe* und andererseits in die Kategorie *Gase*. Es sind die Stoffe der ersten Kategorie, welche in der Hauptsache zu den sichtbaren Luftverunreinigungen beitragen. Zu den wichtigsten festen Aerosolen gehören Rauch und Staub, dann aber auch die festen Teer- und Bleiverbindungen aus Autoabgasen, Pollen usw. Unter den flüssigen Schwebestoffen sind zu nennen: Öl- und Lösungsmittelnebel und Aerosole, welche durch Versprühen von Spritzmitteln, Lacken und anderen Stoffen entstehen.

Ich möchte mich hier nicht eingehender mit der Messung der Aerosole befassen. Dafür gibt es heute neben der einfachen gravimetrischen Bestimmung von Filterrückständen eine ganze Anzahl von automatischen und registrierenden Geräten, welche auf verschiedensten Meßprinzipien beruhen. Die bekanntesten Methoden sind wohl die photoelektrische Trübungsmessung und die Messung der Arbeitsstromstärke einer elektrischen Ladung, welche dadurch entsteht, daß die Staubpartikel in einem Erregerrohr mittels turbulenter Strömung aufgeladen werden.

Sehr vielfältige Probleme stellen sich dem Analytiker und Meßtechniker bei der Erfassung der Stoffe der zweiten Kategorie, nämlich der *gasförmigen Verunreinigungen*. Hier gilt es, einerseits die verschiedenen Gaskonzentrationen in den *Emittenten* zu messen, um den Wirkungsgrad und die optimalen Betriebsbedingungen für Gasreinigungsanlagen zu ermitteln. Andererseits sind in der Atmosphäre, d. h. in der Außenluft, die *Immissionen* zu erfassen und nach Art und Konzentration zu analysieren. Dazu kommt noch, daß mit Hilfe von meteorologischen Daten Herkunft und Ausbreitungsverhältnisse festzustellen sind.

Neben den offiziellen Richtlinien über den Schwefeldioxidgehalt der Luft bestehen auch für die meisten andern gasförmigen Stoffe, welche heute als Luftverunreinigungen in Betracht fallen, Vorschriften und Richt-

Tabelle 2. MAK-Werte/Geruchsschwellen (1968)

| Schadstoff          | Formel                                                        | MAK-Wert<br>mg/m <sup>3</sup> | Geruchsschwelle<br>mg/m <sup>3</sup> |
|---------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| Brom                | Br <sub>2</sub>                                               | 0,7                           | < 0,07                               |
| Chlor               | Cl <sub>2</sub>                                               | 1,5                           | 0,06 bis 0,15                        |
| Schwefelkohlenstoff | CS <sub>2</sub>                                               | 60                            | 3 bis 6                              |
| Xylol               | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 870                           | 17                                   |
| Phosgen             | COCl <sub>2</sub>                                             | 0,4                           | 2                                    |
| Benzol              | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>                                 | 32                            | 200 bis 300                          |
| Methylenchlorid     | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>                               | 1750                          | 2000                                 |
| Kohlenmonoxid       | CO                                                            | 55                            | geruchlos                            |
| Kohlendioxid        | CO <sub>2</sub>                                               | 9000                          | geruchlos                            |

linien. Insbesondere gilt dies für gasförmige Stoffe, welche in gewerblichen und industriellen Betrieben häufig vorkommen. Für die maximal zulässigen Konzentrationen am Arbeitsplatz wurden die sogenannten MAK-Werte aufgestellt (MAK = Maximale Arbeitsplatz-Konzentration).

In Tabelle 2 werden einige Beispiele von solchen MAK-Werten gegeben. Ich möchte ganz speziell darauf hinweisen, daß bei manchen Stoffen, wie z. B. Benzol und Phosgen, die MAK-Werte sogar wesentlich unter den Geruchsschwellen des Menschen liegen.

Ein ganz besonderes Kapitel sind die übelriechenden Luftverunreinigungen, derentwegen vor allem auch die chemische Industrie oft angeklagt wird. Die Erfassung und Beseitigung an der Quelle gehört heute zum Pflichtenheft bei der Ausarbeitung eines jeden chemischen Produktionsverfahrens und bildet einen ganz wesentlichen Teil bei der Planung neuer und beim Betrieb von bereits existierenden chemischen Produktionsanlagen. Daß die Beseitigung übelriechender, gasförmiger Stoffe nicht immer ganz so einfach ist, liegt daran, daß gewisse Gase bereits in aller kleinsten Mengen von der menschlichen Nase erkannt werden. Dies gilt besonders für bestimmte Schwefelverbindungen (vgl. Tabelle 3). So hat z. B. Methylmercaptan eine Geruchsschwelle von 2 Millionstelgramm pro Kubikmeter. Das ist eine sehr weit unter jeder Schädlichkeitsgrenze liegende Konzentration. Die wissenschaftliche Geruchsforschung hat denn auch zeigen können, daß die biologisch-biochemische Signalübermittlung beim Menschen für gewisse Stoffe von derartiger Präzision ist, wie sie heute von der Tech-

nik noch nicht erreicht ist. Es gibt allerdings auch die umgekehrten Fälle, wie wir das bei den MAK-Werten, z. B. für Phosgen, gesehen haben.

Man darf ruhig sagen, daß oft geruchsbelästigende Stoffe, wenn sie in geringer Konzentration auftreten, für die Gesundheit von Mensch, Tier und Pflanze nicht gefährlich sind, sonst müßten eines Tages auch gewisse Küchendüfte, die ihren Ursprung zum Teil ebenfalls in organischen Schwefelverbindungen von Kraut- und Knollengemüsen oder von sehr geschätzten Gewürzpflanzen haben, unter die toxischen und zu beseitigenden Stoffe klassiert werden.

Das Instrumentarium des Luft- und Abluftanalytikers muß demnach in der Lage sein, eine außerordentlich weite Spanne von Aerosolen und gasförmigen Stoffen abzudecken, von der Emissionsmessung eines in großer Menge ausgestoßenen Rauches oder eines Gases wie Kohlenmonoxid bis zur Immissionsmessung eines in geringsten Spuren vorkommenden Geruchsstoffes.

Wie bei der Analytik des Abwassers gilt auch hier, daß ein Nachweis mit genügend großem Aufwand grundsätzlich für jede und auch in sehr geringer Konzentration auftretende Luftverunreinigung möglich ist. In Einzelfällen, wo es z. B. um die Ermittlung eines ungewöhnlichen, luftfremden Stoffes geht, dürfte ohne Rücksicht auf irgendwelche Wirtschaftlichkeit ein Großeinsatz von Analytikern und deren Instrumentarium gerechtfertigt sein. Für die Erstellung von Katastern oder für eine routinemäßige Luftüberwachung kann diese Art der aufwendigen Einzelanalyse jedoch bestimmt nicht in Betracht gezogen werden. Allein schon die Zeitspanne vom Moment der Probenahme bis zum Vorliegen des Analysenergebnisses ist so groß, daß z. B. das Ergreifen von Maßnahmen zur Abwehr einer akuten Verschmutzung unmöglich wäre.

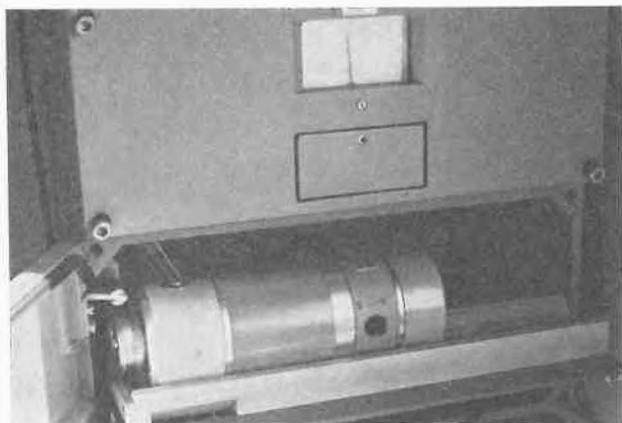
Sowohl für Emissionsmessungen an der Quelle als auch für die Immissionsmessungen im Rahmen einer gezielten Luftüberwachung oder zur Erstellung eines regionalen Luftkatasters ist es zweifellos nicht nur rationeller, sondern auch wirkungsvoller und sicherer, automatisch arbeitende Geräte einzusetzen. Für Immissionsmessungen, d. h. das Messen von Konzentrationen in bodennahen Luftschichten, muß ein automatisches Gerät transportsicher und robust sein. An die Betriebssicherheit solcher Geräte werden Anforderungen gestellt, wie sie kaum in irgendeinem andern Bereich heute verlangt werden. Daneben ist eine bedeutend höhere Meßempfindlichkeit und Selektivität als für Emissionsmessungen erforderlich. Für beide Meßaufgaben stehen heute automatisierfähige Verfahren zur Verfügung, wobei die ihnen zu Grunde liegenden Meßprinzipien im allgemeinen folgenden drei Gruppen angehören:

1. Physikalische Analysenmethoden
2. Physikalische Analysenmethoden einer chemischen Hilfsreaktion
3. Elektrochemische Analysenmethoden

Tabelle 3. <sup>9</sup>«Geruchsintensive Stoffe»

| Name                | Formel                             | Geruch nach              | MAK<br>mg/m <sup>3</sup> | Geruchsschwelle<br>mg/m <sup>3</sup> |
|---------------------|------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------|
| Methylmercaptan     | CH <sub>3</sub> SH                 | faulem Kohl, Meerrettich | 1                        | 0,002 bis 0,004                      |
| Dimethylsulfid      | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S  |                          | ?                        |                                      |
| Schwefelwasserstoff | H <sub>2</sub> S                   | faulen Eiern             | 15                       | 0,15                                 |
| Methylamin          | CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>    | Fischen                  | 12                       | 0,03                                 |
| Dimethylamin        | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH |                          | 18                       |                                      |



Abb. 7. Infrarot-Detektor für CO-, CO<sub>2</sub>-, SO<sub>2</sub>-Emissionsmessungen

Geräte der ersten Gruppe brauchen normalerweise wenig Wartung und benötigen keine chemischen Hilfssubstanzen. Dafür ist ihre Meßempfindlichkeit im allgemeinen geringer als bei Geräten der zweiten und dritten Klasse. Daher werden die rein physikalischen Instrumente vorwiegend für Emissionsmessungen verwendet, wo die Konzentrationen luftfremder Gase in der Regel doch noch im Bereich von Promillen liegen. Eine der wichtigsten unter den physikalischen Analysemethoden ist die *Photometrie*, insbesondere im infraroten Bereich. Die üblichen Handelsgeräte sind sehr einfach und robust ausgelegt und benützen optische Filter statt eines Monochromators. Abb. 7 zeigt die Innenansicht eines breit verwendeten Infrarotdetektors, der hauptsächlich zur kontinuierlichen Emissionsmessung von Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Kohlenwasserstoffen und Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) eingesetzt wird; er ist aber doch empfindlich genug für Immissionsmessungen von Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) bei höheren Konzentrationen, z. B. an städtischen Verkehrsknotenpunkten, wo der Kohlenmonoxidspiegel durchaus 100 ppm erreichen kann.

Entscheidend für die Richtigkeit der Ergebnisse sind bei optischen Geräten die Probenahme und die Aufarbeitung des Meßgases. Erst müssen Staubpartikel durch Grob- und Feinfilter entfernt werden. Für eine Schwefeldioxidbestimmung z. B. muß die störende Querempfindlichkeit von Wasserdampf, Kohlendioxid und Schwefeltrioxid beseitigt werden; für Wasser geschieht dies durch Feuchteausgleich, für Kohlendioxid durch optische Filterküvetten und für Schwefeltrioxid durch Bindung an Calciumcarbonat.

Eine weitere, ebenfalls rein physikalische Meßmethode welche insbesondere zur Messung des Gesamtkohlenwasserstoffes benützt wird, beruht auf dem Prinzip des Flammenionisationsdetektors. Ein besonderer Vorteil dieser Methode ist, daß Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Schwefelkohlenstoff (CS<sub>2</sub>) die Meßresultate nicht beeinflussen. Die kleinsten Erfassungskonzentrationen bei Dauermessungen liegen im Bereich von 0 bis 1 ppm Methan. Auch für nitrose Gase und

Chlor können für die Emissionsüberwachung direkte photometrische Methoden, vorwiegend im ultravioletten und sichtbaren Bereich, verwendet werden.

Für *Immissionsmessungen*, bei denen manchmal Fremdstoffe in Konzentrationsbereichen bis zu 1 ppm, ja sogar bis zu 1 ppb (1 : 1 Milliarde) erfaßt werden müssen – ich erinnere an die vorher erwähnten Geruchsstoffe –, sind die eben erwähnten rein physikalisch-optischen Methoden um einige Größenordnungen zu unempfindlich. Hier kommt der Luftanalytiker nur noch mit Geräten von extremer Meßempfindlichkeit durch. Da am Meßort oft auch mehrere Fremdstoffe gleichzeitig auftreten, wird zudem eine hohe Selektivität gefordert. Es wurden in den letzten Jahren verschiedene Gasspuren-Meßgeräte entwickelt, welche diesen Forderungen recht nahe kommen. Solche Meßgeräte registrieren vorwiegend die Änderung physikalischer Konstanten von Lösungen, mit denen die zu messenden Gaskomponenten zur Reaktion gebracht worden sind.

Abb. 8. SO<sub>2</sub>-Monitore

Abb. 8 zeigt links ein solches Gerät für den Schwefeldioxidnachweis, welches einen konduktometrischen Effekt verwendet. Die schwefeldioxidhaltige Luft wird im Gegenstrom durch eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung geperlt, in der das Schwefeldioxid zu Schwefelsäure oxydiert wird. Die dabei entstehenden Ionen führen zu einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit, welche in einer Durchlaufzelle gemessen und registriert wird. Spurenmessungen sind damit bis in einen Bereich von 0 bis 0,3 ppm Schwefeldioxid möglich. Ein Vorteil dieses Gerätes ist, daß es nach dem Baukastenprinzip aufgebaut ist. Unter Verwendung derselben Elektronik kann das ganze Meßsystem ausgetauscht werden, um mit anderen elektrochemischen Effekten andere Gase



nachzuweisen. Für Schwefelwasserstoff und Stickstoffdioxid z.B. werden Nernstsche Konzentrationsketten verwendet, welche für den Spurennachweis generell außerordentlich hohe Meßempfindlichkeiten besitzen.

Das Gebiet der elektrochemischen Detektoren befindet sich zur Zeit in vollster Entwicklung. Unter Verwendung organischer, fester Elektrolyten versucht man den Forderungen nach Kompaktheit, Stör- und Wartungsfreiheit nachzukommen. Es werden bereits kofferradiogroße, batteriebetriebene Gasspurenmeßgeräte auf dem Markt angeboten. Gegenwärtig lassen sich mit konduktometrischen und elektrochemischen Methoden neben den bereits erwähnten Schwefeldioxid, Schwefelwasserstoff und Stickstoffdioxid auch Chlor, Chlorwasserstoff, Fluor, Sauerstoff, Ozon, Phosgen und Blausäure nachweisen und quantifizieren.

Die Forderung nach Vollautomatisierung, die ich schon im Zusammenhang mit der Abwasseranalytik erwähnte, trifft natürlich genauso auf die Meßinstrumente der Luftanalytik zu. Andere als weitgehend automatisch arbeitende Geräte ließen sich insbesondere für einen wirtschaftlichen Einsatz in integrierten Systemen für die Großraumüberwachung von Immissionen kaum denken.

Solche Großraumüberwachungen, wie sie in Industriegebieten der USA und Europas bereits in Betrieb genommen worden sind, bezwecken erstens, kurzfristige, kritische Pollutionskonzentrationen festzustellen, zweitens, bevorstehende übermäßige Immissionen aus der Beobachtung des Konzentrationsverlaufes und der Wetterlage vorauszusagen, und drittens, langzeitige Trends in der Luftverschmutzung zu ermitteln. Ein solches System wurde in Holland im Industriegebiet von Rijmond bei Rotterdam bereits eingerichtet und ist bei uns im Raume Stein-Laufenburg vorgesehen. Anstatt Analysen einer Vielzahl möglicher Verunreinigungen vorzunehmen, was bis zur beendigten Auswertung oft Stunden benötigen würde, zieht man es in beiden Systemen vor, den allgemeinen Stand der Luftverunreinigung anhand eines einzigen, repräsentativen Gases, nämlich Schwefeldioxid, festzustellen. Schwefeldioxid kommt in allen Industriegebieten vor, und man setzt voraus, daß einer Zunahme der Schwefeldioxidkonzentration, z.B. bei stabilisierender Wetterlage oder bei einer Inversionslage, auch eine Erhöhung sämtlicher anderer, vielleicht nur in Spuren vorhandener Stoffe entspricht.

Der Schwefeldioxidmonitor (Abb.9), der sowohl im holländischen wie im vorgesehenen Fricktaler Überwachungssystem verwendet wird, beruht ebenfalls auf einem elektrochemischen Effekt. Die schwefeldioxidhaltige Luft wird nach Vorfiltration durch Staubfilter durch eine schwefelsaure Lösung geleitet, welche molekulares Brom ( $\text{Br}_2$ ) und Bromidionen enthält. Schwefeldioxid wird nach bekannten Analyseverfahren mit Brom ( $\text{Br}_2$ ) titriert, wobei jedoch die verbrauchte  $\text{Br}_2$ -Menge elektrochemisch durch Oxydation von Bromidionen nachgeliefert wird. Der zur Aufrechterhaltung einer konstanten  $\text{Br}_2$ -Konzentration notwendige Strom ist pro-

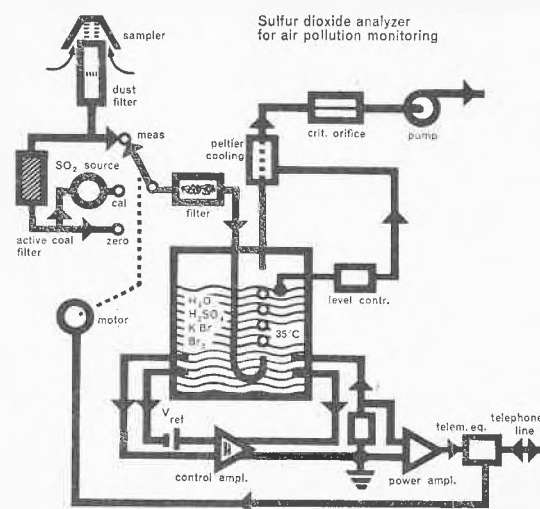


Abb. 9. Schema:  $\text{SO}_2$ -Monitor für Immissionsmessungen

portional der Schwefeldioxid-Konzentration im eintreffenden Gasstrom. Das Gerät enthält zusätzlich fest eingebaut und fernbedienbar eine Schwefeldioxid-Quelle zur Eichung und einen Schwefeldioxid-Absorber zur Ermittlung des Null-Stromes.

Der ganze Monitor befindet sich in einem kleinen wetterfesten Gehäuse und ist verbunden mit der etwas erhöht montierten Ansaugvorrichtung, welche die Staubfilter enthält (Abb.10).

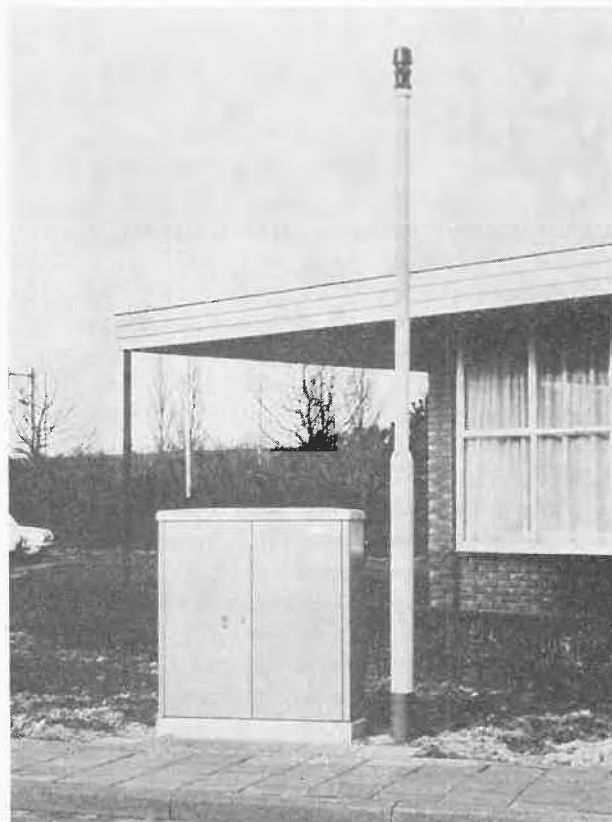


Abb. 10. Einzelne Meßstation für  $\text{SO}_2$ -Überwachung

Der von der elektrochemischen Zelle erzeugte Gleichstrom von etwa 20 Milliampère wird verstärkt und in ein moduliertes Pulssignal verwandelt, dessen Pulsfrequenz proportional der Konzentration ist (Abb.11). Diese Signale werden auf gemieteten Telefonleitungen über verschiedene Interfaces zum zentralen Computer geleitet, welcher die einzelnen Stationen in z. B. einminütigem Rhythmus abfragt. Windmeßstationen liefern gleichzeitig Daten über Windrichtung und -geschwindigkeit. Der Computer berechnet aus den aktuellen Daten die stündlichen Mittelwerte für jeden Monitor und vergleicht diese z. B. mit dem Jahreszeitdurchschnitt desselben Monitors bei gleichen Windverhältnissen.

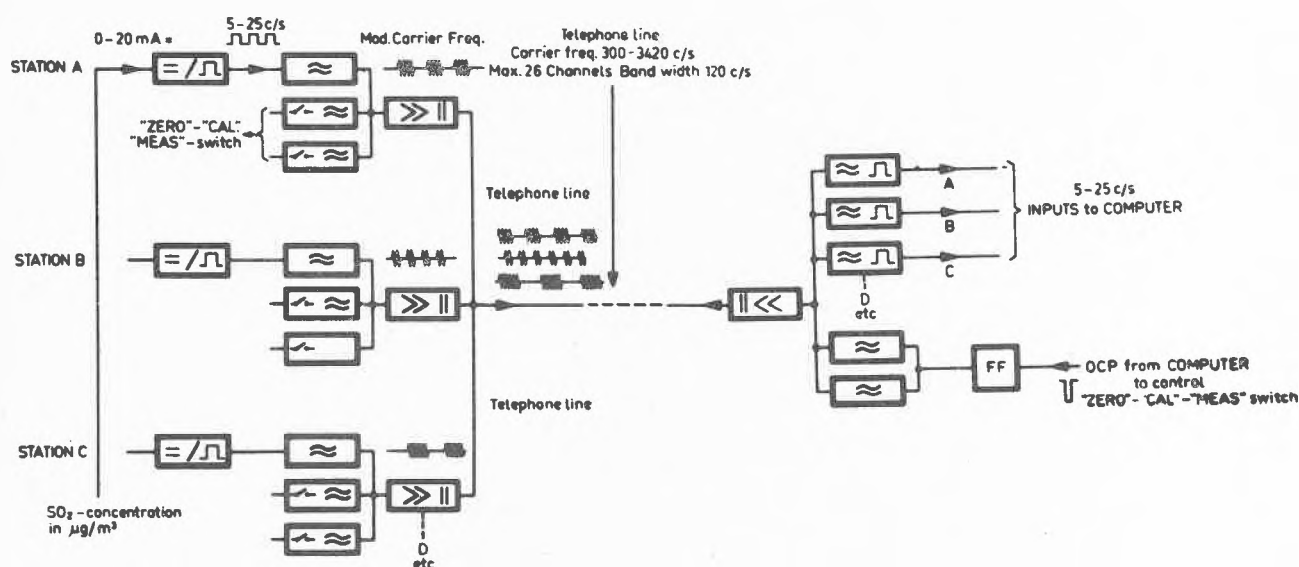


Abb. 11. Schema einer vollautomatischen Luftüberwachung

Übersteigt diese Differenz einen bestimmten Schwellwert, wird in der Zentrale und von der Zentrale Alarm ausgelöst.

Im Raume von Rijnmond bei Rotterdam sind 31 solche Schwefeldioxidmonitore verteilt, deren Standorte auf Grund statistischer und meteorologischer Überlegungen gewählt wurden.

Ich habe versucht, die Fortschritte der Analytik und deren Methoden als Grundlagen für die Bewältigung eines der größten Gegenwartsprobleme in sehr vereinfachter Form und mit wenigen Beispielen darzustellen. Nicht erwähnt habe ich die Methodik der Rückstandsanalyse und die Erforschung der Metabolisierung von Stoffen in Pflanzen, Tieren und Boden. Auch dies ist ein sehr wichtiges Aufgabengebiet der Ökologie. Ich bin überzeugt, daß die Analytiker der verschiedensten Diszi-

plinen berufen sind, in der neuen «Wissenschaft vom Überleben» eine wesentliche und verantwortungsvolle Rolle zu spielen.

Die Resultate des Umweltanalytikers werden zwar lange nicht so spektakulär sein wie ein Spaziergang auf dem Mond, sie werden auch in den meisten Fällen zu keinem wirtschaftlichen Groß Erfolg führen, aber sie werden zur Erhaltung der Menschheit in einem lebenswürdigen Raum dienen.

Ich möchte aber auch vor einer unwissenschaftlichen Interpretation der Resultate warnen: Die heute bereits erreichte Verfeinerung der Methoden und insbesondere die noch zu erwartende Empfindlichkeitssteigerung

darf nicht zum Anlaß genommen werden, immer höhere Reinheitsforderungen zu stellen, ohne daß die entsprechenden, gesicherten Schadenfeststellungen für die Umwelt so weit als möglich erbracht werden. Denn jede geforderte Steigerung der Reinhaltung bedeutet einen immensen technischen Aufwand und erheischt ebenso immense Kosten. Auch in dieser Beziehung mag der Ausspruch von PARACELSUS heute noch seine Berechtigung haben: «Allein die Dosis macht, daß ein Ding kein Gift ist.»

Zum Schluß möchte ich noch zwei Mitarbeitern, die mir beim Zusammentragen und kritischen Schichten des Materials zu diesem Referat sehr geholfen haben, herzlich danken; es sind dies die Herren Dr. PETER MOSER aus unserer Physikalisch-Chemischen Abteilung und Dr. FRITZ MARITZ, Leiter unserer Entwicklungslaboratorien für Ökologie.

## Neuere Aspekte in der Chemie der Indolalkaloide

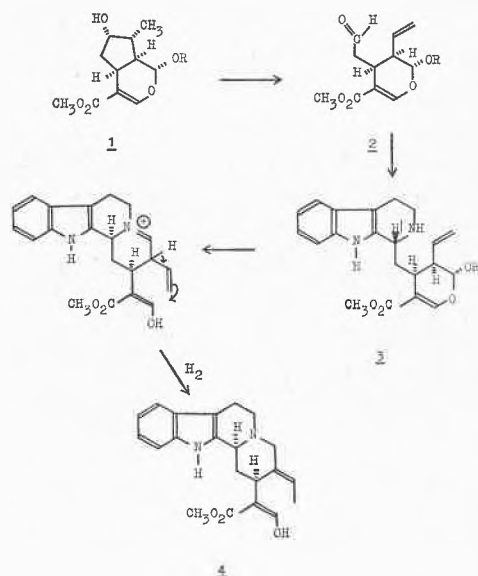
Von E. WINTERFELDT

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Hannover (BRD)

### Summary

Recent experiments in the indole-field concerning biogenetic patterned transformations are reviewed. Cyclisations of oxindole-iminoethers failed to yield the Strychnos-ring-structure, while the transformations of a ring-open Corynanthe-type intermediate into the Yohimbin skeleton was achieved *via* an enamine. An autoxidative route from an indole-compound to the ring-structure of Camptothecin as well as an easy way to synthesize its chromophore is reported.

Die Biogenese der Indolalkaloide kann vor allem durch die Arbeiten von ARIGONI, BATTERSBY und SCOTT als weitgehend gesichert angesehen werden<sup>1</sup>. Die primäre Kondensation des aus Loganin 1 hervorgehenden Secologanins 2 führt demnach zum Vincosid 3, dessen Übergang in Geissoschizin 4 unter Ringöffnung und Rezyklisierung sowie Verschiebung der Doppelbindung in Konjugation zur Imoniumsalszgruppierung verläuft.

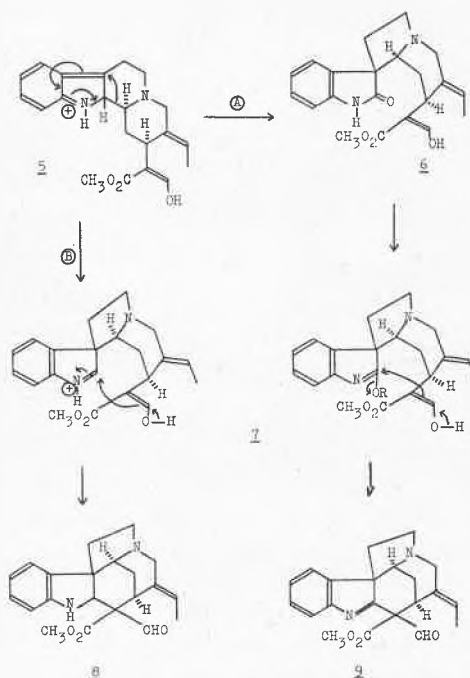


Die Überführbarkeit des Geissoschizins *in vivo* in die verschiedenen Strukturtypen der Indolalkaloide wurde demonstriert<sup>2,3</sup>, und es wurden verschiedene, teilweise recht komplizierte Umlagerungsreaktionen zur mechanistischen Deutung dieser Prozesse vorgeschlagen<sup>1</sup>.

Von diesen Vorschlägen ausgehend, ergeben sich für den synthetisch arbeitenden Chemiker reizvolle Möglichkeiten, die *In-vitro*-Simulierung derartiger Prozesse an synthetischen Substanzen zu prüfen, die strukturelle

Ähnlichkeit, wenn möglich sogar Identität mit den geforderten Vorstufen haben. Von Anfang an ist dabei klar, daß neben rein strukturellen Fragen, die die für den jeweiligen Prozess notwendigen Reaktivitäten an bestimmten Positionen des Moleküls betreffen, von ganz entscheidender Bedeutung auch die stereochemischen Aspekte sein werden, da speziell für Zyklisierungs- und Umlagerungsreaktionen die Konfiguration der beteiligten Zentren von größter Wichtigkeit ist.

Eine der ersten Fragen, der wir mit Hilfe eines sehr leicht zugänglichen Modells nachgegangen sind, war das Problem der Umwandlung des im Geissoschizin vorliegenden Corynanthein-Grundgerüsts in das sehr weit verbreitete Ringgerüst der Strychnos-Alkaloide (8, 9). Für diesen Übergang sind zwei Deutungsmöglichkeiten besonders attraktiv:



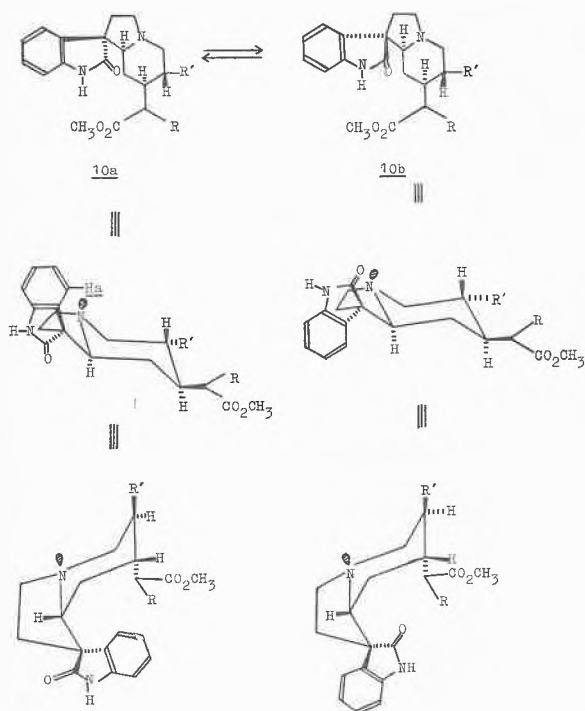
Der Weg A verlangt als Zwischenstufe ein Oxindol, das dann über den entsprechenden Iminoäther nach bekannten Vorbildern mit der zentralen Donatorposition des  $\beta$ -Dicarbonylsystems unter Alkoholabspaltung kondensieren sollte. Der Weg B stellt eine protonenkatalysierte Umlagerungsreaktion mit anschließender Mannich-Kondensation dar. Es liegt auf der Hand, daß für den Weg A die *spiro*-Konfiguration der Ringe B und C von alles entscheidender Bedeutung ist. Theoretisch sollte auch die C-D-Ringverknüpfung bei der Indol-Oxindol-Umwandlung angetastet werden, aber es ist wohl bekannt, daß hier jeweils ausschließlich die thermo-

<sup>1</sup> Zusammenfassung s. A. I. SCOTT, *Accounts* 1970, 151.

<sup>2</sup> A. R. BATTERSBY und E. S. HALL, *Chem. Commun.* 1969, 793.

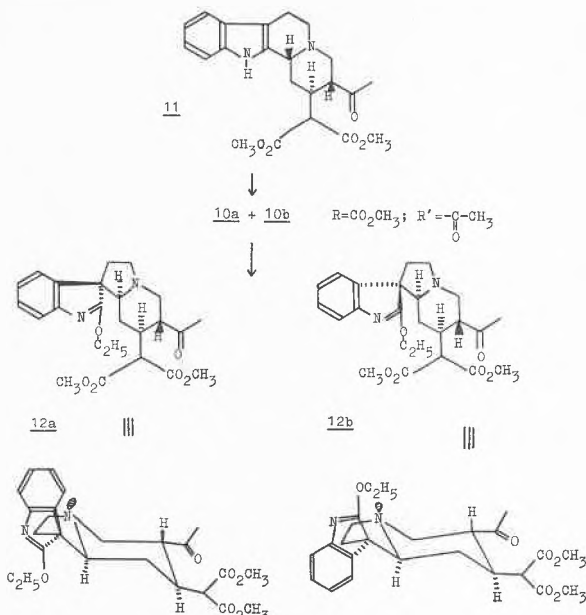
<sup>3</sup> A. I. SCOTT, P. C. CHERRY und A. A. QUERESHI, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 4932.

dynamisch stabilere *trans*-Konfiguration gebildet wird<sup>4,5</sup>. Auch über die *spiro*-Oxindol-Konfiguration ist man wohl informiert, und es sind verschiedene Kriterien für die konfigurative Zuordnung zur Hand<sup>4,5</sup>. So weiß man speziell durch die Arbeit von BECKETT und Mitarbeitern, daß die generell nicht zyklisierungsfähige Konfiguration **10a** die unpolare Komponente des jeweiligen Epimerengemisches darstellt und außerdem durch ein zu tieferem Feld verschobenes Proton  $H_A$  charakterisiert ist<sup>6</sup>. Während in der Reihe der Oxindole auch die *pH*-Abhängigkeit der Gleichgewichtslage **10a**  $\rightleftharpoons$  **10b** gut studiert ist und man es daher praktisch in der Hand hat, die eine oder andere Konfiguration gezielt zu realisieren, war über die analoge Problematik in der Reihe der entsprechenden Iminoäther nichts bekannt. Es war auch keineswegs sicher, daß die *spiro*-Oxindol-Konfiguration von den Iminoäthern noch erinnert wird. Eine Epimerisierung während und nach der Iminoätherbildung konnte keineswegs ausgeschlossen werden.



Da wir den Malonester **11** und die daraus hervorgehenden Oxindole **10a**, **10b** zur Verfügung hatten<sup>7</sup>, sind wir nach Trennung dieses Gemisches in konfigurativen einheitliche *spiro*-Oxindole diesen Fragen nachgegangen.

Die Iminoätherbildung mit Meerwein-Reagenz erbrachte völlig unabhängig von der Konfiguration des Ausgangsindols stets das gleiche Gemisch von unpolarer



und polarem Iminoäther (etwa 2 : 1), von denen sich der unpolare Anteil als das thermodynamisch stabilere Produkt erwies. Dadurch, daß diese Komponente auskristallisiert, verschiebt sich beim Aufarbeiten das Gleichgewicht fast ausschließlich zugunsten dieses Produkts, dem wir die Konfiguration **12a** zuordnen. Einmal weil ein zu tiefem Feld verschobenes aromatisches Proton registriert wird, zum andern, da die  $CH_2$ -Gruppe des Iminoäthers bei dieser Substanz als klares Quartett auftritt, während die entsprechende Gruppe im polaren Anteil, offenbar wegen unterschiedlicher Abschirmung durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff, als komplexes Multiplett erscheint. Somit muß von der Voraussetzung ausgegangen werden, daß der zyklisierungsfähige Iminoäther sich nur in untergeordnetem Maße bildet und überdies die thermodynamisch instabilere Komponente des Gemisches ausmacht. Dennoch wurden die Iminoäther durch rasche Chromatographie getrennt, wobei man jedoch **12b** niemals völlig rein, sondern bestenfalls in 95- bis 98prozentiger Anreicherung erhielt, da es sich bereits sehr rasch in **12a** umwandelt. Trotz dieses etwas entmutigenden Befundes wurde unter einer großen Zahl von Reaktionsbedingungen und über einen weiten Bereich der *pH*-Skala die Zyklisierungsfähigkeit dieser Iminoäther untersucht<sup>8</sup>. Leider ohne jeglichen Erfolg, und man kann aus diesem Befund schließen, daß zumindestens *in vitro* eine Corynanthe-Strychnos-Umwandlung in der von SCOTT diskutierte Weise über ein Oxindolderivat nicht durchführbar ist<sup>1</sup>.

Die Möglichkeit der protonenkatalysierten Umlagerung konnte an der Modellverbindung **11** nicht geprüft werden, da beim Erhitzen in Eisessig die Malonestergruppierung gespalten wird und somit die für den Abgang notwendige Donatorfunktion nicht mehr zur Verfügung steht.

<sup>4</sup> N. FINCH und W. I. TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1962) 3871.

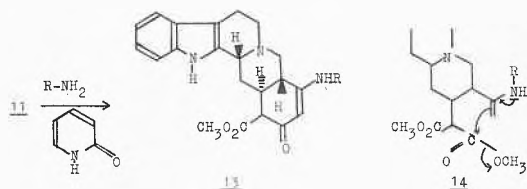
<sup>5</sup> H. ZINNES und J. SHAVEL jun., *J. Org. Chem.* 31 (1966) 1765.

<sup>6</sup> W. F. TRAGER, C. M. LEE, J. D. PHILLIPSON, R. E. HADDOCK, D. OWUMA-BADU und A. H. BECKETT, *Tetrahedron* 24 (1968) 523, weitere Zitate siehe dort.

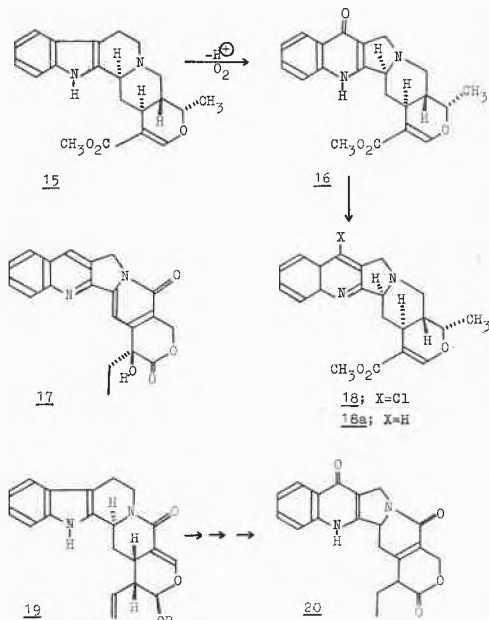
<sup>7</sup> E. WINTERFELDT, A. J. GASKELL, T. KORTH, H. E. RADUNZ und M. WALKOWIAK, *Chem. Ber.* 102 (1969) 3558.

<sup>8</sup> A. J. GASKELL, H. E. RADUNZ und E. WINTERFELDT, *Tetrahedron* 26 (1970) 5353 C.

Erfolgreicher verläuft die Corynanthein-Yohimbin-Umwandlung. Bei der Umsetzung von **11** mit primären Aminen in Gegenwart von Pyridon als Katalysator wird in hoher Ausbeute das vinyloge Amid **13** isoliert, das einen carbozyklischen Ring E mit Yohimbin-ähnlichem Substitutionsmuster aufweist<sup>9</sup>. Die Bildung wird über die entsprechenden Enamine des Ketons verstanden, von denen das Isomere **14** aus dem Gleichgewicht heraus irreversibel abreagieren kann.

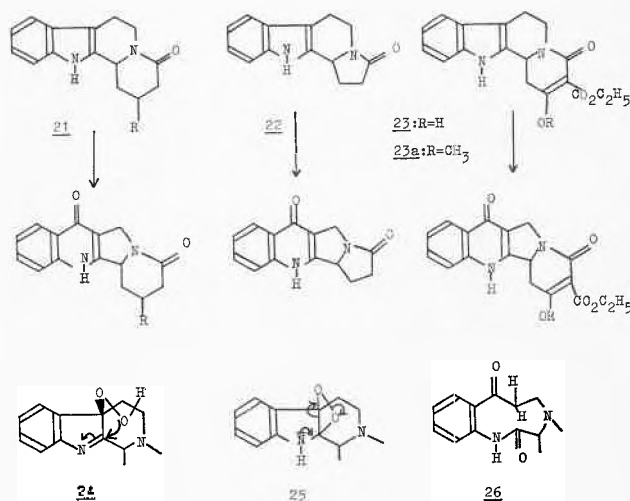


Ebenfalls auf einer biogenetischen Spekulation basiert der dritte Problemkreis, der zur Zeit von uns bearbeitet wird, und zwar die autoxydative Indol-Chinolon-Umwandlung. Dieser Vorgang, der von uns zunächst am Beispiel des Ajmalizins **15** studiert wurde, das bei der Umsetzung mit starken Protonenakzeptoren und Sauerstoff das Chinolon **16** liefert, steht sicher in engem Zusammenhang mit der Biogenese des Camptothecins **17**<sup>10,11</sup>, eines in neuerer Zeit sehr intensiv studierten Tumoringhibitors<sup>12,13,14,15</sup>, für den WENKERT eine biogenetische Verknüpfung mit den Indolalkaloiden diskutierte<sup>16</sup>.



Der Zusammenhang mit der Indolalkaloidserie geht vor allem aus der Struktur **19** eines Produktes hervor, das BATTERSBY und Mitarbeiter bei der Basenbehandlung von Vincosid (**3**) der zentralen Biogenesevorstufe der Indolalkaloide erhielt<sup>17</sup>.

Zur Umwandlung in Camptothecin sollte diese Verbindung über das Chinolon **20** durch Redox-Prozesse in die entsprechende Chinolinverbindung überführbar sein. Am Modell **16** gelingt diese Umwandlung in das Chinolin **18a** über das entsprechende Chlorid **18**. Die Indol-Chinolin-Umwandlung, die wir auch an den Verbindungen **21**, **22** und **23** durchführen konnten, wird über das Hydroperoxid **24** sowie Öffnung der zyklischen Form **25** verstanden. Eine transanuläre Zyklisierungsreaktion führt dann zum Chinolon.



Um ein der Verbindung **19** möglichst nahestehendes Modellmolekül zu haben, setzen wir den Enoläther **23a** mit verschiedenen Malonestern um und erhielten u. a. **30**, das in hoher Ausbeute das Chinolon **31** lieferte. Bei der Synthese von **30** trat jedoch eine kleine Schwierigkeit auf, die uns veranlaßte, der Struktur dieser Substanz besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Zur Darstellung des Enoläthers **23a** war die  $\beta$ -Dicarbonylverbindung **23** mit Diazomethan umgesetzt worden. Man erhielt dabei zwei Substanzen, und zwar die ölige unpolare Fraktion **23a** und eine zweite kristalline und etwas polarere Verbindung völlig identischer Elementarzusammensetzung und mit etwa gleichem massenspektroskopischem Verhalten. Dieser Verbindung ordnen wir wegen ihrer für vinyloge Amide typischen UV-Absorption die Struktur **27** zu.

Da das UV-Spektrum das einzige sichere Kriterium für die Zuordnung war, entschlossen wir uns, die Struktur des Michael-Addukts **30**, die gleichzeitig beweisend für **23a** ist, auf einem anderen unabhängigen Wege zu

<sup>9</sup> E. WINTERFELDT und H. RIESNER, *Synthesis* 1970, 261.

<sup>10</sup> M. E. WALL, M. C. WANI, C. E. COOK, K. H. PALMER, A. T. MCPHAIL und G. A. SIM, *J. Amer. Chem. Soc.* 88 (1966) 3888.

<sup>11</sup> A. T. MCPHAIL und G. A. SIM, *J. Chem. Soc. (B)* 1968, 923.

<sup>12</sup> J. A. KEPPLER, M. C. WANI, J. N. MCNAULL, MONROE E. WALL und S. G. LEVINE, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 3853.

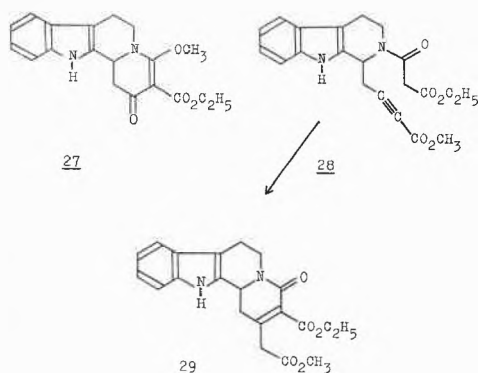
<sup>13</sup> CAROL K. SAUERS, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 2275.

<sup>14</sup> M. C. WANI, J. A. KEPPLER, J. B. THOMPSON, MONROE E. WALL und S. G. LEVINE, *Chem. Commun.* 1970, 7, 404.

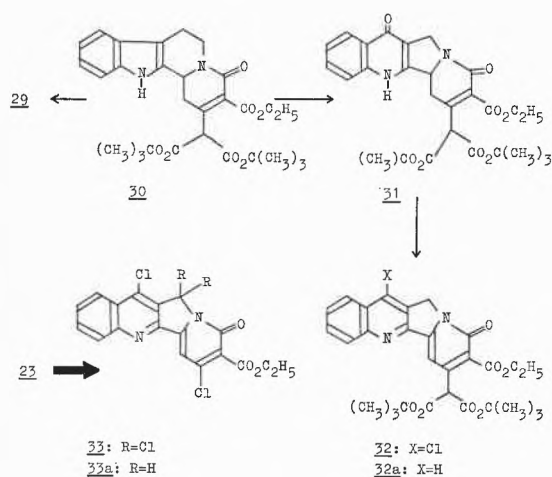
<sup>15</sup> M. SHAMMA und L. NOVAK, *Tetrahedron* 1969, 2275.

<sup>16</sup> E. WENKERT, K. G. DAVE, R. G. LEWIS und P. W. SPRAGUE, *J. Amer. Chem. Soc.* 89 (1967) 6741.

<sup>17</sup> A. R. BATTERSBY, A. R. BURNETT und P. G. PARSONS, *J. Chem. Soc. (C)* 1969, 1188, 1193.



belegen. Aus früheren Untersuchungen über Umlagerungsreaktionen an Indolverbindungen<sup>18</sup> stand uns nämlich die Substanz 28 zur Verfügung, die bei der basenkatalysierten Zyklisierung unter Doppelbindungsverschiebung in 29 übergeht. Da 30 bei der Verseifung und Decarboxylierung mit anschließender Veresterung ebenfalls 29 erzeugt, sind alle Zweifel an der Zuordnung von 23a und 27 ausgeräumt.

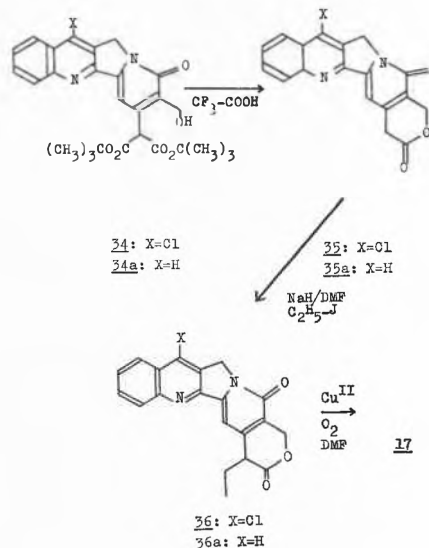


Die Chinolon-Chinolin-Umwandlung studierten wir zunächst an der Verbindung 23 und waren erfreut, festzustellen, daß dabei bereits das UV-Spektrum des Camptothecins auftrat. Eine nähere Untersuchung zeigt, daß beim Erhitzen in Thionylchlorid bereits Dehydrierung und außerdem Benzylchlorierung zum Tetrachlorid 33 eingetreten war. Führt man die Chlorierung mit einer verdünnten Lösung von Thionylchlorid in Dimethylformamid bei Raumtemperatur durch, so ließ sich nach einigen Stunden in hoher Ausbeute das Dichlorid 33a isolieren.

Die Übertragung dieser Reaktion auf den tert. Butylester 31 lieferte glatt das Chlorid 32, das bei der Hydrierung in das Chinolin 32a übergeht. Man erkennt also, daß die Dehydrierung des Dihydropyridons, wie es beispielsweise in 19 vorliegt, ein überaus leicht ablaufender Prozeß ist<sup>19</sup>.

Zur Erzeugung der Lactongruppierung war eine Reduktion des Äthylesters unter Erhalt der Pyridon-Gruppierung notwendig. Während viele Hydridkomplexe versagten, konnte eine selektive Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid<sup>20</sup> durchgeführt werden. Die Carbinole 34 und 34a wurden als kristalline Substanzen isoliert und als Acetate charakterisiert, da die reinen Hydroxylverbindungen kein Molekularion im Massenspektrum erkennen lassen. Offenbar ist die Verdampfungstemperatur so hoch, daß vorher Spaltung der tert. Butylester eintritt.

Bei der Isobutyleneabspaltung mit Trifluoressigsäure bilden sich spontan die Lactone 35 und 35a, die sehr schwer löslich sind und in hoher Ausbeute kristallin anfallen.



Anhand dieser Lactone (35, 35a) bzw. der entsprechenden C-Äthyl-derivate 36 und 36a konnte nun ebenfalls die Frage der Einführung der tert. Hydroxylgruppe geklärt werden. Als tertiäre Position, die von einer Carbonylgruppe und einem Aromaten flankiert ist, erwartet man für dieses Zentrum eine Autoxydation. Tatsächlich wird sowohl durch Ce<sup>IV</sup> als auch durch Sauerstoff in Gegenwart von Cu<sup>II</sup>-Salzen eine Hydroxylierung bewirkt, womit eine biogenetisch orientierte Totalsynthese von Camptothecin und Chlor-Camptothecin abgeschlossen ist.

Dieser Bericht ist eine erweiterte Fassung von Vorträgen, die im Laufe der Jahre 1970 und 1971 in Basel, Wien und Göttingen gehalten wurden. Die Untersuchungen wurden im Jahre 1969 in Zusammenarbeit mit Fräulein J.M. NELKE, Dr. H.E. RADUNZ, Dr. T. KORTH, Dr. A. GASKELL und Dipl.-Chem. H. RIESNER in Berlin begonnen und zusammen mit Dr. D. PIKE und Frau A. PIKE in Hannover fortgesetzt. Diesen Mitarbeitern danke ich für sehr interessierte und einsatzfreudige experimentelle Tätigkeit und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für entscheidende finanzielle Hilfe, ohne die eine Durchführung dieses Programms nicht möglich gewesen wäre.

<sup>18</sup> Dissertation W. FRANZISCHKA, Berlin 1968.

<sup>19</sup> E. WINTERFELDT und H. RADUNZ, *Chem. Commun.* 1971, 374.

<sup>20</sup> Für die freundliche und großzügige Überlassung dieses Reagenzes danken wir der Firma Schering, Berlin und Bergkamen, sehr herzlich.

## 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

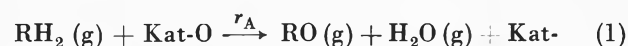
# Reaktionskinetische Untersuchungen der heterogenen Gasphasenoxydation von *p*-Xylol

## Summary

The kinetic of the heterogeneous gasphase oxidation of *p*-xylene on a vanadiumoxide catalyst at the temperature range of 315 to 435 °C has been studied. The experimental data were best fitted by a steady state adsorption model based on the adsorption of oxygen and the reaction of this chemisorbed species with *p*-xylene in the gasphase. Activation energies for the different reactions are given.

Die Gasphasenoxydation von *p*-Xylol wurde bis heute noch sehr wenig bearbeitet, denn im Gegensatz zu *o*-Xylol, bei dem sich das relativ stabile Phthalsäureanhydrid bilden kann, ist dies bei Terephthalsäure aus sterischen Gründen nicht möglich. In Analogie zu Toluol ist aber bei der Gasphasenoxydation von *p*-Xylol als erstes faßbares Zwischenprodukt *p*-Toluylaldehyd zu erwarten, und es ist daher die Möglichkeit gegeben, diese Verbindung durch Gasphasenoxydation herzustellen.

Die Oxydation von *p*-Xylol am eingesetzten Katalysator verläuft bei Temperaturen unterhalb 430 °C nach einem sogenannten Adsorptionsmechanismus. Auf der Suche nach einem geeigneten mathematischen Ausdruck zur Beschreibung der Kinetik wurde eine ganze Reihe möglicher Langmuir-Hinshelwood-Modelle getestet<sup>1</sup>, die aber den mathematischen<sup>2</sup> und chemischen Selektionsmethoden nicht standhielten. Allen Anforderungen genügte hingegen ein Adsorptionsmodell, das als «steady state adsorption» bereits erfolgreich auf die Gasphasenoxydation von Benzol<sup>3,4</sup>, Toluol<sup>5</sup>, *o*-Xylol<sup>6,7,8</sup> und Naphthalin<sup>5</sup> angewandt worden war. Das kinetische Modell basiert auf einem Redox-Mechanismus. Es sind folgende Voraussetzungen nötig: der Katalysator adsorbiert nur Sauerstoff; das Substrat wie auch die Produkte sowie eventuell vorhandenes Inertgas besetzen keine aktiven Zentren der Kontaktfläche; es kann nur soviel Sauerstoff adsorbiert werden, als durch die chemische Reaktion verbraucht wird; eine Desorption von Sauerstoff kann vernachlässigt werden.



<sup>1</sup> P. FELIX, Diss. ETH 4756 (1971).

<sup>2</sup> O.A. HOUGEN und K.M. WATSON, *Chem. Proc. Principles* 3 (1947) 902.

<sup>3</sup> I.S. JASWAL et al., *Can. J. Chem. Eng.* 47 (1969) 248.

<sup>4</sup> R. HAYASHI et al., *Can. J. Chem. Eng.* 41 (1962) 220.

<sup>5</sup> J. DOWNIE et al., *Can. J. Chem. Eng.* 39 (1961) 201.

<sup>6</sup> J.A. JUUSOLA et al., *J. Catalysis* 17 (1970) 106.

<sup>7</sup> R.F. MANN und J. DOWNIE, *Can. J. Chem. Eng.* 46 (1968) 71.

<sup>8</sup> J. HERTEN und G.F. FROMENT, *Ind. Eng. Chem. Proc. Design. Dev.* 7 (1968) 516.



Für die beiden Teilschritte Adsorption und Reaktion gelten die folgenden Gleichungen:

$$-r_A = k_A p_A S \quad (3)$$

$$-r_O = k_O p_O (1 - S) \quad (4)$$

Im stationären Zustand wird soviel Sauerstoff adsorbiert, als durch die chemische Reaktion verbraucht wird ( $r_1 = r_2$ ), wodurch sich aus Gleichungen (3) und (4) für den Reaktionsablauf Gl. (5) ergibt:

$$-r_A = \frac{k_A p_A \cdot k_O p_O}{k_A p_A + k_O p_O} \quad (5)$$

Entsprechend gilt z.B. für zwei Parallelreaktionen ( $k_A = k_1 + k_2$ ):

$$-r_1 = \frac{k_1 p_A \cdot k_O p_O}{(k_1 + k_2) p_A + k_O p_O} \quad (6)$$

Die Konstanten lassen sich entweder durch eine nicht-lineare Regression oder durch Umwandlung von Gleichungen (5) und (6) in Geradengleichungen und anschließender linearer Regression berechnen. Wird bei den Experimenten der Sauerstoff- bzw. *p*-Xylol-Partialdruck variiert und der entsprechende andere konstant gehalten, so kann beispielsweise Gl. (5) wie folgt linearisiert werden:

$$\frac{1}{-r_A} = \frac{1}{k_A p_A} + \frac{1}{k_O p_O} \quad (7)$$

Aufgrund der Vielfalt der gefundenen Oxydationsprodukte (vgl. experimentellen Teil) mußte vorerst ein komplexes Reaktionsschema, bestehend aus mehreren Parallel- und Folgereaktionen, angenommen werden, auf das kein einfaches Modell anwendbar ist. Es zeigte sich aber, daß – basierend auf den beiden Hauptprodukten *p*-Toluylaldehyd und Kohlendioxid, die über 90% der Produkte ausmachen – in guter Näherung das in Abb. 1 gezeigte vereinfachte Reaktionsschema angenommen werden kann.

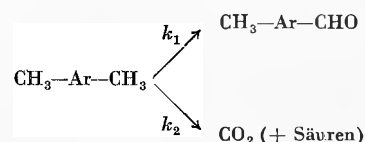


Abb. 1. Vereinfachtes Reaktionsschema



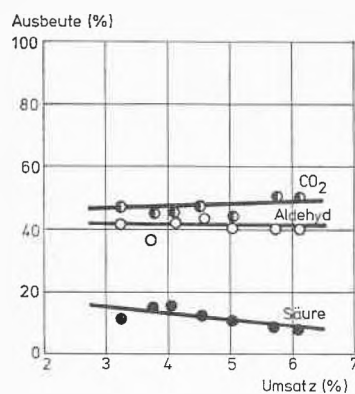


Abb. 2. Produktverteilung in Abhängigkeit des Umsatzes  
Temperatur = 370°C

Daß im untersuchten Konzentrations- und Umsatzbereich die zu erwartende Weiteroxydation von *p*-Toluylaldehyd vernachlässigt werden darf, geht aus der in Abb.2 gezeigten Umsatzausbeute hervor.

Aus den experimentell gefundenen Reaktionsgeschwindigkeiten der Bildung von *p*-Toluylaldehyd und Kohlendioxid sowie des Gesamtverbrauches an *p*-Xylol, die in Abb.3 und 4 entsprechend Gl. (7) dargestellt sind,

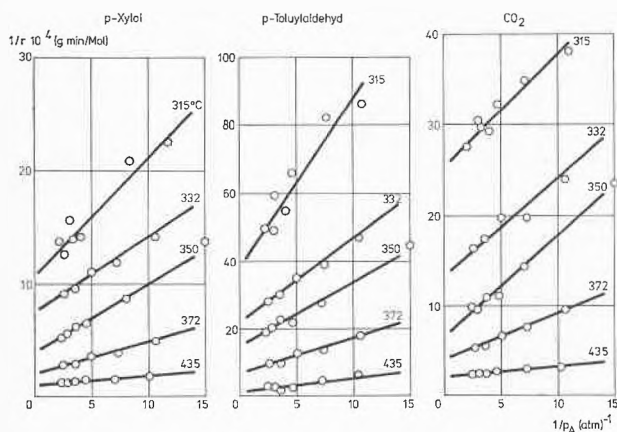


Abb. 3. Reaktionsverlauf in Abhängigkeit vom *p*-Xylol-Partialdruck.  
 $p_O = 0,3 \text{ atm}$

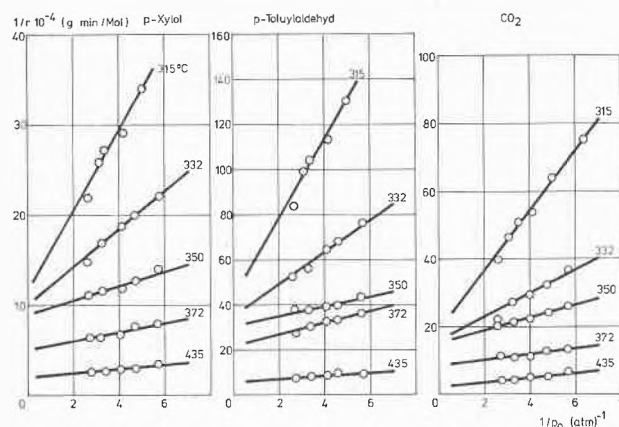


Abb. 4. Reaktionsverlauf in Abhängigkeit vom Sauerstoff-Partialdruck.  
 $p_A = 0,1 \text{ atm}$

wurden durch lineare Regression die Adsorptions- und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten berechnet. In Tabelle 1 sind die derart ermittelten Konstanten zusammengestellt.

Tabelle 1. Adsorptions- und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten

| Temperatur | Konstanten (Mol/g min atm)  |                             |                              |                  |
|------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------|
| °C         | $k_{\text{tot}} \cdot 10^4$ | $k_{\text{AlD}} \cdot 10^4$ | $k_{\text{CO}_2} \cdot 10^4$ | $k_O \cdot 10^4$ |
| 435        | 8,55                        | 2,01                        | 5,49                         | 9,22             |
| 372        | 2,87                        | 1,00                        | 1,90                         | 1,51             |
| 350        | 1,59                        | 0,45                        | 0,83                         | 0,79             |
| 332        | 1,38                        | 0,36                        | 0,76                         | 0,39             |
| 315        | 0,99                        | 0,28                        | 0,66                         | 0,19             |

Wie aus der Herleitung des Geschwindigkeitsgesetzes ersichtlich ist, muß die Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante des Sauerstoffes für die Einzelschritte gleichgroß sein wie für die Gesamtreaktion und die Gesamtreaktionsgeschwindigkeitskonstante gleich der Summe der Einzelkonstanten. Aus den in Tabelle 2 zusammengestellten Daten ist an einem Beispiel ersichtlich, daß dieses Kriterium innerhalb der 95prozentigen Vertrauensgrenze erfüllt ist.

Tabelle 2. Additionsprinzip der Geschwindigkeitskonstanten

| Reaktion      | $k \cdot 10^4$ (Mol/g min atm) | $k_O \cdot 10^4$ (Mol/g min atm) |
|---------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Totalreaktion | 4,7<br>$3,9 < k < 6,0$         | 1,1<br>$0,7 < k_O < 1,5$         |
| Toluylaldehyd | 2,3<br>$2,0 < k < 2,7$         | 1,2<br>$0,8 < k_O < 1,8$         |
| Kohlendioxid  | 2,0<br>$1,8 < k < 2,3$         | 1,0<br>$0,7 < k_O < 1,6$         |

Eine weitere wichtige Auswahlanforderung an ein Adsorptionsmodell ist eine Arrhenius-Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Konstanten. Aus Abb.5 ist ersichtlich, daß die Konstanten diesem Kriterium innerhalb gewisser, von der Versuchsführung her erklärbarer Streuungen standhalten.

In Tabelle 3 sind die aufgrund von Abb.5 berechneten Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren zusammengestellt. Die Aktivierungsenergie der Sauerstoffadsorp-

Tabelle 3. Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren

| Reaktion                                  | $E_A$ (kcal/Mol) | $k_O$ (Mol/g min atm) |
|-------------------------------------------|------------------|-----------------------|
| <i>p</i> -Xylol → <i>p</i> -Toluylaldehyd | 14,21            | $5,38 \cdot 10^0$     |
| <i>p</i> -Xylol → Kohlendioxid            | 15,45            | $3,14 \cdot 10^1$     |
| <i>p</i> -Xylol → Produkte                | 14,95            | $2,31 \cdot 10^1$     |
| Sauerstoff → Sauerstoff <sub>adsorb</sub> | 26,40            | $5,78 \cdot 10^5$     |

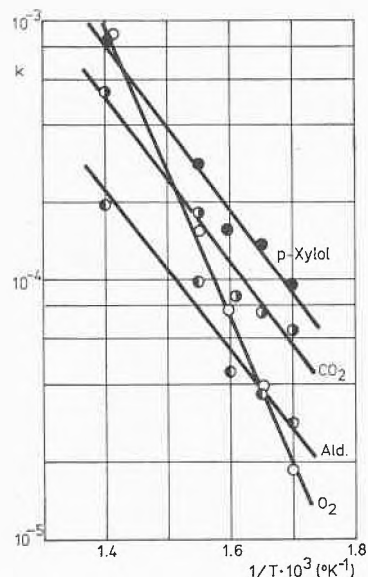


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten

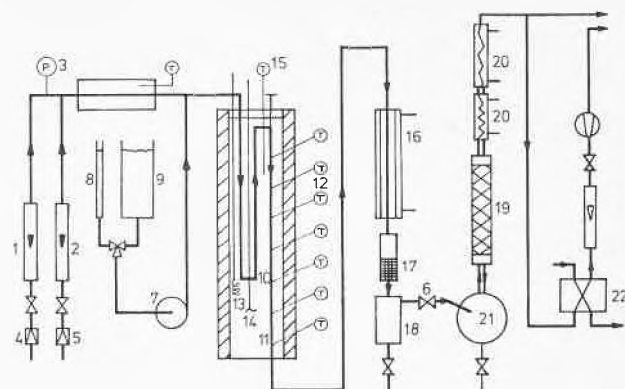
tion ist definitionsgemäß eine Katalysatorkonstante und sollte daher unabhängig vom Substrat sein. Daß dies tatsächlich zutrifft, zeigt ein Vergleich mit Werten, die an ähnlichen Kontakten erhalten wurden. So betragen die Aktivierungsenergien für die Sauerstoffadsorption bei Benzol 30,0<sup>3</sup> und 27,2<sup>4</sup>; bei Toluol 29,4<sup>5</sup>; bei *o*-Xylol 26,0<sup>6</sup>, 23,0<sup>7</sup> und 23,6<sup>8</sup>; bei Naphthalin 28,1<sup>5</sup> kcal/Mol und liegen damit in derselben Größenordnung wie die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Werte (26,4 kcal/Mol).

### Experimentelles

Die Apparatur ist in Abb. 6 schematisch dargestellt. Bei den Versuchen wurden folgende Parameter konstant gehalten: Totaldruck 1,8 atm; Volumenstrom 25,7 Nl/min; Katalysatormenge 132 g.

Als Kontakt diente ein in der Industrie für die Niedrigtemperaturoxydation von Naphthalin verwendeter Katalysator (BASF-Phthalsäure-Katalysator Typ A). Dieser bestand aus einem Silicagelträger mit Vanadiumpentoxid als aktive Masse und Kaliumsulfat als Moderator. Der Kontakt hatte folgende Textureigenschaften: Zylinderdurchmesser und Höhe 4 mm; wahre Dichte 2,50 g/cm<sup>3</sup>; scheinbare Dichte 1,47 g/cm<sup>3</sup>; Porosität 0,412; Leervolumenanteil im Bett 0,472; spezifische Oberfläche 22,45 m<sup>2</sup>/g; äquivalenter Porenradius 250 Å; häufigster Porenradius 150 Å.

Die Analyse der aldehydischen Oxydationsprodukte erfolgte gaschromatographisch. Der Säuregehalt wurde durch Titration mit Natronlauge bestimmt. Kohlendioxid wurde nach Durchleiten eines Teilstromes der Abgase über Hopkalit ebenfalls gaschromatographisch gemessen. Neben *p*-Toluylaldehyd und



- |                                      |                                                        |
|--------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 1 Lufttrotmeter                      | 12 Thermoelemente im Kontaktrohr                       |
| 2 Stickstofftrotmeter                | 13 Heizspirale                                         |
| 3 Manometer                          | 14 Rührer                                              |
| 4 Luftdosierventil                   | 15 Thermoelement im Salzbad                            |
| 5 Stickstoffdosierventil             | 16 Röhrenkühler                                        |
| 6 Druckreduzierventil                | 17 Nebelabscheider                                     |
| 7 <i>p</i> -Xylol-Dosierpumpe        | 18 Produktsammelgefäß I                                |
| 8 <i>p</i> -Xylol-Vorratsbehälter I  | 19 Adsorptionsturm                                     |
| 9 <i>p</i> -Xylol-Vorratsbehälter II | 20 Intensivkühler                                      |
| 10 Tauchrohr                         | 21 Produktsammelgefäß II                               |
| 11 Kontaktrohr                       | 22 Automatisches Einschleusventil für Gaschromatograph |

Abb. 6. Oxydationsapparatur

Kohlendioxid konnten im Reaktionsgemisch nachfolgende Verbindungen festgestellt werden:

|                        |          |
|------------------------|----------|
| <i>p</i> -Toluylsäure  | 3 bis 6% |
| Terephthalaldehyd      | 2 bis 5% |
| Benzaldehyd            | < 1%     |
| <i>p</i> -Kresol       | < 1%     |
| Benzoessäure           | < 0,4%   |
| Terephthalaldehydsäure | < 0,4%   |
| Maleinsäureanhydrid    | < 0,2%   |
| Citraconsäureanhydrid  | < 0,2%   |
| Benzol und Toluol      | < 0,2%   |

### Symbole

- $k_O$  Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante des Sauerstoffes (Mol/g min atm)  
 $k_A$  Geschwindigkeitskonstante des Eduktverbrauchs (Mol/g min atm)  
 $p_A$  Eduktpartialdruck (atm)  
 $p_O$  Sauerstoffpartialdruck (atm)  
 $r_A$  Reaktionsgeschwindigkeit des Eduktes (Mol/g min)  
 $r_O$  Adsorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes am Katalysator (Mol/g min)  
 $S$  mit Sauerstoff bedeckter Teil der aktiven Katalysatorstellen

P. FELIX und G. GUT

Technisch-Chemisches Laboratorium  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

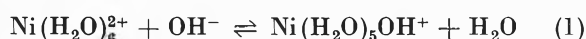
## Die Deprotonierung des Ni(II)-Aquoions (Stopped-Flow-Methode)\*

### Summary

A stopped flow procedure is described which allows to separate the deprotonation reaction of the  $\text{Ni}^{2+}$ -aquoion from the formation of the polynuclear hydroxo species. The  $pK$  was determined to be 11,0.

Bei der Diskussion der chemischen Eigenschaften wässriger Metallsalzlösungen wird den  $pK$ -Werten der Metallaquoionen eine große Bedeutung beigemessen. Diese  $pK$ -Werte sind allerdings wenig geeignet, das tatsächliche Geschehen bei der Metallhydrolyse zu charakterisieren, da in äquilibrierten Lösungen meist gar keine mononuklearen Hydroxokomplexe nachweisbar sind. Insbesondere SILLÉN und Mitarbeiter haben gezeigt, daß die Deprotonierungsprodukte von Metallaquoionen spontan zu polynuklearen  $\mu$ -Hydroxokomplexen kondensieren<sup>1</sup>. In der älteren Literatur, jedoch auch in neueren Arbeiten, ist dieser grundlegende Sachverhalt oft übersehen worden. So ist es nicht verwunderlich, daß kaum zuverlässige  $pK$ -Werte von Metallionen existieren.

Ein besonders krasses Beispiel stellt das Ni(II) dar, wo  $pK$ -Werte zwischen 6,5 und 10,9 angegeben werden<sup>2</sup>. Dies ist nicht so erstaunlich, wenn man bedenkt, daß die zahlreichen Autoren nicht berücksichtigt haben, daß bei der Hydrolyse im wesentlichen ein tetrameres Teilchen  $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$  gebildet wird und sich in äquilibrierten Lösungen kein  $\text{NiOH}^+$  befindet<sup>3</sup>. Dies bedeutet aber nicht, daß bei der Laugenzugabe zum Aquoion überhaupt kein  $\text{NiOH}^+$  entsteht. Es ist vielmehr naheliegend, anzunehmen, daß zuerst eine einfache Deprotonierung stattfindet (1),



und das intermediäre  $\text{NiOH}^+$  in anschließenden Schritten zum  $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$  weiterreagiert. Es ist bekannt, daß Protonenübertragungen zu den schnellsten chemischen Reaktionen gehören, die im allgemeinen diffusionskontrolliert verlaufen<sup>4</sup>. Hingegen ist die Bildung von polynuklearen  $\mu$ -Hydroxokomplexen (Ersatz von  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln der Koordinationssphäre durch die die Verknüpfung bewerkstellende OH-Gruppe) im allgemeinen um Größenordnungen langsamer<sup>5</sup>. Beim Ni(II) sind die entsprechenden Gleichgewichte erst nach 20 Minuten eingestellt<sup>3</sup>.

Wir haben versucht, mittels Stopped-Flow-Methode die Deprotonierungsreaktion (1) von den langsameren Kondensationsreaktionen zu separieren. Bereits SCHWARZENBACH und WENGER haben mittels einer mit Glaselektroden ausgerüsteten Strömungsapparatur die Deprotonierung von Metallaquoionen studiert<sup>5,6</sup>. Allerdings konnten dabei nur solche Metallionen eingesetzt werden, bei denen das metastabile Vorgleichgewicht (1) während einer relativ langen Zeitperiode (etwa  $10^{-2}$  s) erhalten bleibt. Die Stopped-Flow-Methode hingegen erlaubt die kontinuierliche spektralphotometrische Registrierung des pH-Wertes anschließend an die Vermischung der  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{OH}^-$ -Lösungen. Als Indikator diente Phenolphthalein. Bei der verwendeten Wellenlänge ( $\lambda = 555$  nm) ist die Absorption von  $\text{Ni}^{2+}$  und dessen Hydrolyseprodukte vernachlässigbar klein. Auch eine eventuelle Komplexbildung zwischen  $\text{Ni}^{2+}$  und Phenolphthalein ist bei den verwendeten Versuchsbedingungen völlig unerheblich.

Die Halbwertszeit der einfachen Deprotonierungsreaktion kann für die eingesetzten Konzentrationen (siehe Abb. 2) auf etwa  $10^{-7}$  s abgeschätzt werden (d.h. sehr viel schneller als der Mischprozeß). Bei sämtlichen Experimenten war das pH zeitlich variabel, je nach  $[\text{Ni}]_t$  und Hydroxylierungsgrad  $Z (= \{[\text{OH}]_t - [\text{OH}] + [\text{H}]\} / [\text{Ni}]_t)$ . Dies zeigt, daß die Vernetzungsreaktionen

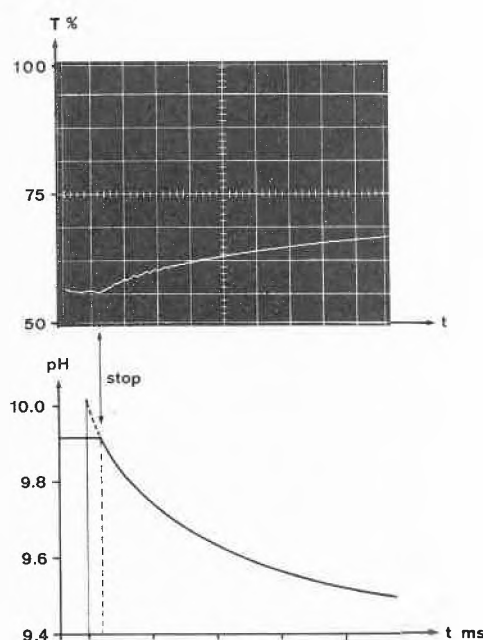


Abb. 1. Typisches Experiment einer Raschalkalisierung einer  $\text{Ni}^{2+}$ -Lösung.  $[\text{Ni}]_t = 1,49 \cdot 10^{-3}$  M,  $[\text{OH}]_t = 3 \cdot 10^{-4}$  M

\* Vorgetragen an der Sommerversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 9. Oktober 1971 in Fribourg.

<sup>1</sup> L. G. SILLÉN, *Quart. Rev. Chem. Soc.* (London) 13 (1959) 146.

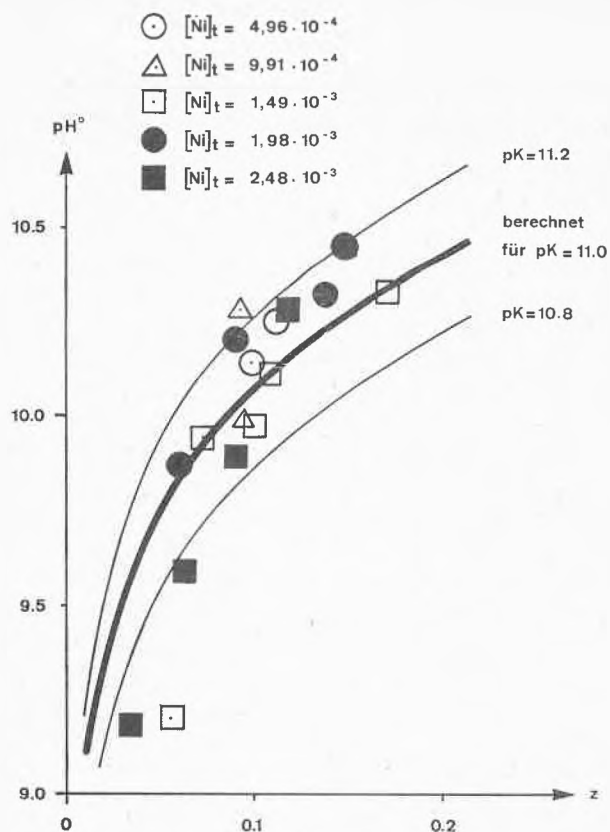
<sup>2</sup> *Stability Constants*, Special Publication No. 17, London 1964; Supplement No. 1, Special Publication No. 25 (1970).

<sup>3</sup> K. A. BURKOV, L. S. LILIĆ und L. G. SILLÉN, *Acta Chem. Scand.* 19 (1965) 14; G. B. KOLSKY, N. K. KILDAHL und D. W. MARGERUM, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 1211.

<sup>4</sup> M. EIGEN, W. KRUSE, G. MAASS und L. DE MAEYER, *Progr. Reaction Kinetics* 2 (1964).

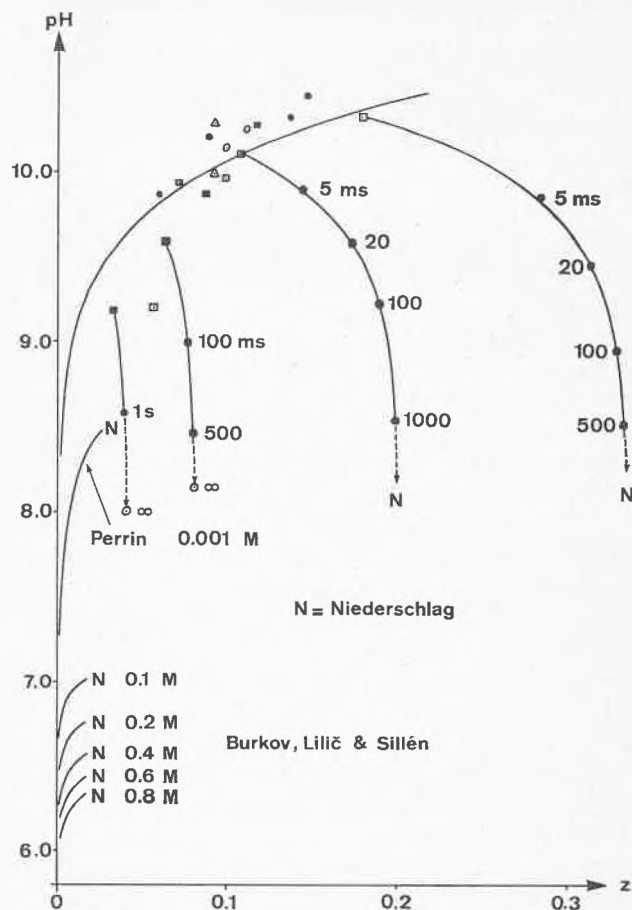
<sup>5</sup> G. SCHWARZENBACH, *Pure & Appl. Chem.* 5 (1962) 377.

<sup>6</sup> G. SCHWARZENBACH und H. WENGER, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 644.

Abb. 2. Deprotonierung von  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 

bereits 2 ms (= Totzeit der Apparatur) nach dem Mischen eingesetzt haben. Deshalb wurden die  $\text{pH}$ -Werte auf die Zeit  $t = 0$  extrapoliert ( $\text{pH}^0$ ). In Abb. 1 ist im oberen Teil das Oszillogramm eines typischen Experimentes abgebildet (% Transmission in Funktion der Zeit). Im unteren Teil ist das entsprechende  $\text{pH}$  gegen die Zeit aufgetragen. In Abb. 2 sind die  $\text{pH}^0$ -Werte in Funktion von  $z$  bei verschiedenem  $[\text{Ni}]$ , aufgetragen. Die experimentellen Punkte korrelieren relativ gut mit der für  $\text{pK} = 11,0$  berechneten Deprotonierungskurve, wenn man bedenkt, daß im untersuchten  $\text{pH}$ -Bereich  $[\text{OH}]$ , und die freie  $\text{OH}$ -Konzentration von vergleichbarer Größe sind. Besonders wichtig ist die Tatsache, daß innerhalb der Streuung der Punkte keine Abhängigkeit von  $[\text{Ni}]$ , festzustellen ist. Dies zeigt, daß der erste Schritt bei der Alkalisierung in der Tat eine einfache Deprotonierung ist und von den Vernetzungsreaktionen eindeutig separierbar ist. Falls diese nämlich bereits während des Mischprozesses zu einem wesentlichen Ausmaß fortgeschritten wären, müßte die Auftragung  $\text{pH}^0$  versus  $z$  von  $[\text{Ni}]$ , abhängig sein. Der Verlauf der Hydroxylierungskurven sollte sich außerdem deutlich von demjenigen einer Deprotonierungskurve unterscheiden.

In Abb. 3 sind die  $\text{pH}^0$ -Werte den  $\text{pH}$ -Werten von äquilibrierten Lösungen gegenübergestellt. Man sieht deutlich, daß die Vernetzungsreaktionen mit einer drastischen  $\text{pH}$ -Senkung verbunden sind. Für einige unserer Meßpunkte ist die zeitliche Änderung der ( $\text{pH}, z$ )-Werte-

Abb. 3.  $\text{pH}$ -Werte nach der Raschkalkalisierung von  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  und  $\text{pH}$ -Werte nach Erreichen des Gleichgewichtes

paare eingezeichnet. Es ist offensichtlich, daß auch bei den von PERRIN<sup>7</sup> verwendeten  $\text{Ni}$ -Konzentrationen bereits erhebliche Mengen von Polynuklearen vorliegen müssen. Der von ihm angegebene  $\text{pK}$ -Wert kann somit nicht richtig sein.

Diese Untersuchung zeigt, daß es tatsächlich möglich ist, den  $\text{pK}$ -Wert von  $\text{Ni}^{2+}$  mittels Stopped-Flow-Methode recht zuverlässig zu bestimmen, obwohl in äquilibrierten Lösungen der mononukleare Hydroxokomplex nicht nachweisbar ist. Interessant an dieser Methode ist auch der Umstand, daß wesentlich größere  $z$ -Werte realisierbar sind als bei üblichen Gleichgewichtsmessungen. Dies ermöglicht eine eindeutige Interpretation. Entsprechende Untersuchungen sollten auch bei andern Metallaquoionen zuverlässige  $\text{pK}$ -Bestimmungen ermöglichen.

Abschließend soll noch eine Bemerkung zu den Kondensationsreaktionen, welche zum  $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$  führen, gemacht werden. Man kann bei diesen Folgereaktionen je nach Versuchsbedingungen zwei separierte Stufen erkennen, und die Reaktionsgeschwindigkeiten sind abhängig von  $[\text{Ni}]$ , und  $[\text{OH}]$ . Falls bereits die erste Poly-

<sup>7</sup> D. D. PERRIN, *J. Chem. Soc.* 1964, 3644.

merisationsreaktion (Halbwertszeit im Bereich 10 bis 100 ms) zu einem  $\mu$ -Hydroxokomplex führt, so müßte gemäß einer Überschlagsrechnung die erforderliche  $\text{H}_2\text{O}$ -Substitutionsreaktion beim  $\text{NiOH}^+$ -Ion etwa 10- bis 100mal schneller erfolgen als beim  $\text{Ni}^{2+}$ -Aquoion. Es wäre allerdings auch denkbar, daß zunächst ein Assoziat gebildet wird, welches nicht durch  $\text{OH}^-$ , sondern *via* H-Brücken zusammengehalten wird. Erst in der nachfolgenden Reaktionsstufe würde dann der  $\text{H}_2\text{O}$ -Substi-

tutionsprozeß bzw. die Verknüpfung von  $\text{Ni(II)}$ -Ionen durch  $\mu$ -Hydroxobrücken erfolgen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.86.69) für die Unterstützung dieser Arbeit.

H. HOHL und G. GEIER

Laboratorium für Anorganische Chemie  
Eidgenössische Technische Hochschule Zürich

## *On the analysis of oxidative deamination with the help of the Hammett relationship and other linear free energy relationships\**

Whatever the mechanism of a given enzyme system, the geometry of the enzyme-substrate interaction is of paramount importance to the realization of the catalytic event. Quite often a small molecule not only has to reach the proper spot on a thousand times larger molecule, but also has to orient itself exactly in such a way that its reactive part comes into closest proximity to that of the enzyme. With or without "induced fit", very specific forces are needed to lead the two or more partners to the proper eutopic-complex<sup>1</sup> and to overcome the tremendous entropy loss encountered in the complex formation<sup>2</sup>.

Among other approaches to obtain some pertinent information, we exposed a large number of systematically varied substrates to a given enzyme and evaluated the kinetic data with the help of the HAMMETT relationship. Although

$$\log(K/K_0) = \rho \times \sigma$$

this equation relates kinetic parameter with electron density ( $K$  and  $K_0$  represent either rate or equilibrium constants determined for the substituted and unsubstituted compounds respectively and  $\rho$ , the slope of the line, is an indicator of the sensitivity of the system to changes of the electron density  $\sigma$  at the reaction center), many aberrations from linearity have been encountered in enzymic analysis which commonly are ascribed to

steric factors. It seemed worthwhile to examine experimentally the possible explanations for such deviations because often these irregularities provide us with clues for the understanding of the mechanism involved. No systematic study of this kind has been reported in the literature. The sometimes difficult question, which sigma-values to select or how to calculate missing ones has been thoroughly answered by SWAIN and LUPTON<sup>3</sup>.

We followed a new line of investigation when we compared kinetic data secured with the same substrates but with different enzymes. With the amine oxidases listed in Table 1, we have three enzymes capable of catalyzing the oxidation of ring-substituted benzylamines. Since two of our oxidases are pyridoxal-copper enzymes and two are flavoproteins, we were interested to find out whether the kinetic analysis would reveal any fundamental differences between the two groups.

\* Presented October 9, 1971, at the Summer Meeting of the Swiss Chemical Association in Fribourg.

<sup>1</sup> E. A. ZELLER, *Biochem. Z.* 339 (1963) 13.

<sup>2</sup> F. H. WESTHEIMER, Mechanisms related to enzymes, *Advanc. Enzymol.* 24 (1962) 441.

<sup>3</sup> C. G. SWAIN and E. C. LUPTON jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 4328.

Table 1. Enzymes catalyzing oxidative deamination

|                                            | DAO                       | SPO                       | MAO                        | L-AAO                           |
|--------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| Sensitivity to semicarbazide               | +                         | +                         | —                          | ±                               |
| Non-proteinaceous component                | PLP, $\text{Cu}^{2+}$     | PLP, $\text{Cu}^{2+}$     | FAD                        | FAD                             |
| Secondary and tertiary amines              | No substrates             | No substrates             | Substrates                 | No substrates (some exceptions) |
| Benzylamines as substrates                 | <i>para</i> > <i>meta</i> | <i>para</i> > <i>meta</i> | <i>meta</i> > <i>para</i>  | <i>meta</i> > <i>para</i>       |
| Release of $\beta$ -tritium from histamine | +                         |                           | None                       |                                 |
| Occurrence                                 | Cytoplasm, extracellular  | Extracellular             | Particle-bound, cellular   | Extracellular                   |
| E. C. Classification                       | 1.4.3.6                   | 1.5.3.3                   | 1.4.3.4                    | 1.4.3.2                         |
| Proposed classification                    |                           | 1.4.3.7                   |                            |                                 |
| Trivial names                              | Histaminase               | Monoamine oxidase         | Histaminase, amine oxidase | Ophidian L-amino acid oxidase   |

Table 2.  $K_i(10^{-8}M)$  for purified MAO and hydroxylated phenylethylamines

| Substrate          |               | $K_m(10^{-5}M)$ | Pargyline <sup>a</sup> | Tranlycypromine <sup>b</sup> | Iproniazid <sup>c</sup> |
|--------------------|---------------|-----------------|------------------------|------------------------------|-------------------------|
| Phenylethylamine   |               | 2               | 29                     | 16                           | $40 \cdot 10^3$         |
| Phenylethanolamine | $\beta$ -OH   | 38              | <b>12</b>              | 25                           | $50 \cdot 10^3$         |
| Tyramine           | 4-OH          | 24              | <b>2</b>               | <b>7</b>                     | $2.5 \cdot 10^3$        |
| M-tyramine         | 3-OH          | 24              | 35                     |                              |                         |
| Octopamine         | $\beta$ ,4-OH | 57              | <b>17</b>              | 34                           | $6.6 \cdot 10^3$        |
| Dopamine           | 3,4-OH        | 91              | <b>45</b>              | 31                           | $39 \cdot 10^3$         |

<sup>a</sup> Paraglyline: N-Benzyl-N-methyl-propargylamine (Abbott Laboratories).<sup>b</sup> Tranlycypromine: *trans*-2-phenylcyclopropylamine (Smith, Kline & French).<sup>c</sup> Iproniazid: 1-Isonicotinyl-2-isopropylhydrazine (Hoffmann-La Roche).Types of inhibition: **heavily printed figures** = competitive inhibition; *italicized figures* = non-competitive; other figures = mixed type of inhibition.

### Methodology

We measured the rate of oxygen consumption polarographically. The CLARK electrode which was separated from the reaction mixture by a teflon membrane was used (Oxygen monitor, Yellow Springs Instrument Company). The rate of benzaldehyde formation was recorded with a Unicam spectrophotometer at the optimal wave length determined for each aldehyde. To evaluate the kinetic observations, LINEWEAVER-BURK and DIXON plots served our purposes. While the majority of the substrates were synthesized in this laboratory, a few were purchased from various commercial sources.

### Monoamine Oxidase (MAO)

This enzyme was prepared from beef liver mitochondria by a 62-fold purification. When the maximal values ( $V$ ) computed for the degradation of more than 20 benzylamines were plotted according to HAMMETT, regression analysis yielded a line with a small positive slope ( $\rho = 0.2$ ) and a rather low correlation coefficient<sup>4</sup>. When, however, the results were organized on the basis of the HAMMETT relationship which included TAFT's steric factors ( $E_s$ ) for the *para*-substituted set, then a linear relationship was obtained, characterized by a correlation coefficient  $r = 0.94$ ! These results suggest that several *para*-substituted benzylamines do not fit optimally into the active site.—In contrast to the benzylamine series, the slope  $\rho$  computed for the phenylethylamine set appears to be negative (see  $V$ -values in Table 2).

As demonstrated by the results summarized in Table 2, these observations are far from being trivial. The degree of inhibition of purified MAO by several inhibitors and the type of inhibition are a function of the *locus* of the hydroxylation of the phenylethyl nucleus. It is, therefore, possible that the biological responses following the *in vivo* administration of MAO inhibitors, depend of the kind of biogenic amines present at the target site.

### Spermine Oxidase (SPO)

This enzyme, prepared from beef blood plasma, appeared to be uniform according to the conventional physico-

chemical tests<sup>5</sup>. Benzylamine and two sets of each 11 *meta*- and *para*-substituted benzylamines were analyzed. When the  $V$ -data were plotted according to HAMMETT, two distinct lines were obtained, with  $\rho_m = 0.8$  and  $\rho_p = 2.4$ . In contrast to the MAO system, *para*-substitution yielded here better substrates than the *meta*-derivatives, as expressed by  $V$ . Since it is known that hydroxylation almost abolished the degradation by SPO<sup>6</sup>, the slope of the HAMMETT relationship pertaining to phenylethylamine derivatives seems to be strongly positive.

### Diamine Oxidase (DAO)

This oxidase was prepared as a physico-chemically uniform material from hog kidney cortex. Until recently<sup>7</sup>, benzylamine was reported to be *not* a substrate of DAO. We found, however, that *para*-substitution produced good substrates; in fact, *p*-nitrobenzylamine is more rapidly degraded by DAO than the classical substrate cadaverine! Again, the  $V$ -data, secured from the kinetic analysis of the degradation of more than 20 benzylamine derivatives, yielded *two* HAMMETT lines, characterized by  $\rho_m = 0.8$  and  $r_m = 0.94$ , and by  $\rho_p = 0.7$  and  $r_p = 0.91$ . The results recorded for both pyridoxal phosphate enzymes, SPO and FAO, are similar: in both instances the *para*-substituted benzylamines are more rapidly oxidized than their *meta*-counterparts. In the average,  $V_p$  was 3.7 times larger than  $V_m$ .

### Ophidian L-Amino Acid Oxidase (L-AAO)

In previous experiments, we studied the kinetics of the degradation of more than 20 *meta*- and *para*-substituted phenylalanines by crystalline L-AAO prepared from the venom of *Crotalus adamanteus*<sup>8</sup>. The HAMMETT

<sup>5</sup> P. K. LI, Ph.D. Dissertation, Northwestern University, Evanston (Illinois) 1971.<sup>6</sup> C. W. TABOR, H. TABOR, and S. M. ROSENTHAL, *J. Biol. Chem.* 208 (1954) 645.<sup>7</sup> W. G. BARDSLEY *et al.*, *Biochem. J.* 117 (1970) 169.<sup>8</sup> L. M. CLAUS, Ph. D. Dissertation, Northwestern University, Evanston (Illinois) 1968.<sup>4</sup> J. WALKER and E. A. ZELLER, unpublished data.

diagramm displayed a pattern similar to that obtained for MAO: The points determined by the logarithm of  $V$  obtained for the degradation of *para*-halogenated phenylalanines were found below the HAMMETT line. The distance of these points from the line correlated well with the VAN DER WAALS radii.

In addition, we tested 8 pairs of *meta*- and *para*-substituted benzoic acids and 4 pairs of phenylacetic acids as competitive inhibitors of L-AAO. When we plotted  $\log(K_i/K_i^0)$  against  $\pi$ , two separate lines appeared, both characterized by high correlation coefficients ( $r \geq 0.9$ ). The average of the  $K_i$ -values found for the *para*-benzoic acids was 2.8 times higher than that of the *meta*-derivatives. The difference, 1.5, was smaller for the two phenylacetic acid series. According to HANSCH,  $\pi$  is a measure of hydrophobic interaction as influenced by aromatic ring substitution<sup>9</sup>.

*Ortho*-substituted phenylalanines are even more rapidly oxidized in the presence of L-AAO than *meta*-substituted amino acids. The  $V$ -values calculated from the experimental data are of the same order of magnitude as those found for the degradation of L-leucine and L-methionine. In several instances, the kinetic parameters of the oxidation of leucine and *ortho*-substituted phenylalanines formed one set and those related to phenyl-

alanine itself and to the *meta*- and *para*-substituted amino acid another one, when the enzymic system was exposed to several different perturbations. One example has to suffice. When the effect of varying oxygen concentrations on the kinetic parameters were studied, secondary DALZIEL plots clearly indicated fundamentally different kinetics for the degradation of leucine and *o*-chlorophenylalanine on the one hand and of phenylalanine, *m*- and *p*-chlorophenylalanine on the other.

### Conclusions

When the kinetic data collected for 4 enzymes were organized according to HAMMETT and HANSCH, linear relationships were found, and sometimes two, one for the *meta*- and one for the *para*-derivatives.

**Acknowledgement:** This work has been supported by a United States Public Health Service Research Career Award, 5-K6-GM-14,200, by a grant from the National Eye Institute (Ey 00 313) and from the National Institute of Mental Health (MH 20 020).

E. A. ZELLER\*\*, M. HSU, P. K. LI, J. OHLSSON, and K. SUBBARAO

Department of Biochemistry, Northwestern University Medical School, Chicago (Illinois 60611)

<sup>9</sup> C. HANSCH *et al.*, *Amer. J. Chem. Soc.* 86 (1964) 1616, 87 (1965) 2738, 5770.

\*\* Present temporary address: Universität Konstanz, Fachbereich Biologie, 7750 Konstanz (BRD)

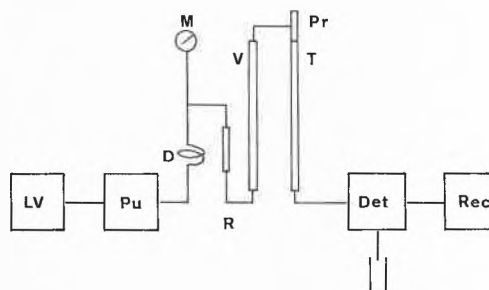
## Ein Beispiel zur Anwendung der schnellen Flüssigchromatographie in der organischen Synthese\*

### Summary

The efficiency of high speed liquid liquid partition chromatography as a tool in organic synthesis is demonstrated by the solution of two separation problems which have arisen in the work towards the synthesis of vitamin B<sub>12</sub>.

Im vergangenen Jahr waren die Arbeiten über die Totalsynthese von Vitamin B<sub>12</sub> in den Laboratorien der ETH in Zürich und der Harvard University in Cambridge in eine Phase geraten, in welcher die herkömmlichen chromatographischen Methoden zur Auftrennung von diastereomeren und konstitutionsisomeren Kobaltkomplexen des Typus A (vgl. Abb.1) bzw. B (vgl. Abb.3) nicht mehr ausreichten. Eine nahezu ideale Lösung der aufgetretenen Trennprobleme gelang durch die sogenannte schnelle Flüssig-flüssig-Verteilungschromatographie auf Kieselgur. Die Technik der schnellen, hochauflösenden Säulenchromatographie ist in den letzten Jahren in verschiedenen Laboratorien entwickelt wor-

den<sup>1</sup>; das vorliegende Anwendungsbeispiel soll auf die große Bedeutung dieser Trennmethode für das Gebiet der synthetischen organischen Chemie hinweisen. Unser Chromatographiesystem (Eigenbau) ist in der folgenden Skizze dargestellt.



1. Lösungsmittelvorrat (LV)
2. Dosierpumpe (Pu): Milton Roy «Minipump», Kapazität 0 bis 160 ml/h

\* Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 9. Oktober 1971 in Fribourg.

<sup>1</sup> Vgl. z.B. die Monographie *Modern Practice of Liquid Chromatography*, Editor: J.J. KIRKLAND, John Wiley & Sons, 1971.



3. Pulsationsdämpfer (*D*): von mobiler Phase durchströmte Bourdon-Feder
4. Manometer (*M*): 100 at
5. Röhrchen (*R*), etwa 4 ml Inhalt, zum Beladen der Säulen mit Stationärphase
6. Vorsäule (*V*): Glasrohr, 3 mm i.D., 9 mm a.D., 300 mm lang
7. Teflon-Endstück (*Pr*) für die Probeneingabe
8. Trennsäule (*T*): Glasrohr 5 mm i.D., 11 mm a.D., 500 mm lang
9. Detektor (*Det*): Filterphotometer, Interferenzfilter B40, 578 nm (Eigenbau)
10. Registriergerät (*Rec*)
11. Trägermaterial: Kieselgur, Merck, gereinigt und gegläht. Durch übliche Schlämntechnik wurde eine Korngrößenfraktion von etwa 5 bis 30  $\mu$  (etwa 5% des Gesamtmaterials) abgetrennt, getrocknet und zur Säulenfüllung verwendet. Das trockene Material wurde portionenweise (etwa 50 mg pro Portion) in die Säule gegeben und mit einem passenden Stempel festgedrückt.
12. Phasensystem:

|           | H <sub>2</sub> O | MeOH | CHCl <sub>3</sub> | iso-Octan |              |
|-----------|------------------|------|-------------------|-----------|--------------|
| System I  | 3                | 10   | 15                | 40        | Volumenteile |
| System II | 3                | 10   | 10                | 30        |              |

Die vier Komponenten des jeweiligen Systems werden während mindestens 2 Std. vermischt und anschließend im Scheidetrichter zur Bildung der beiden Phasen etwa 20 Std. ruhen gelassen. Die obere, wasserarme Phase wird als mobile Phase<sup>2</sup>, die untere, wasserreiche, als stationäre Phase verwendet. Die Beladung der Säulen mit Stationärphase erfolgt bis zur Sättigung durch Einschleusen *via* Röhrchen *R* oder durch direktes Einspritzen unter gleichzeitigem Durchpumpen der mobilen Phase. Die Säulen sind chromatographiebereit, wenn am Ende keine Stationärphase mehr austritt.

13. Durchflußgeschwindigkeit: 100 bis 120 ml/Std. (40 bis 50 at)
14. Kapazität der Trennsäule: etwa 1 mg Probe pro Charge, gelöst in etwa 2  $\mu$ l CHCl<sub>3</sub> + etwa 6  $\mu$ l mobiler Phase.  
Einzelproben werden mittels einer 10- $\mu$ l-Terumo-Spritze auf die Trennsäule gespritzt. (Die Nadelbasis wurde konisch gedreht, so daß durch einen Druck auf die Spritze im Moment der Injektion eine Abdichtung gegen außen erreicht werden kann.) Serie-Injektionen erfolgen mittels einer druckfesten Kolbenspritze (0,5 ml Inhalt) mit Mikrometerschraube, die über eine Stahlkapillare von 0,2 mm i.D., 20 cm Länge mit der Säule verbunden ist.

<sup>2</sup> Der mobilen Phase wurde in unserem Spezialfall 1 Promille Acetoncyanhydrin zur Stabilisierung der axialen Cyanliganden der Kobaltkomplexe zugegeben.

## 15. Resultate

### Trennbeispiel A:

Bei der photochemisch induzierten Cycloisomerisation von totalsynthetischen A/D-secocorrinoiden Zinkkomplexen (vgl. Abb. 1) entsteht erwartungsgemäß ein Diastereoisomerengemisch, welches weder in Form der Zinkkomplexe noch als entsprechende Dicyano-kobalt-Komplexe durch Schichtchromatographie aufgetrennt werden kann.

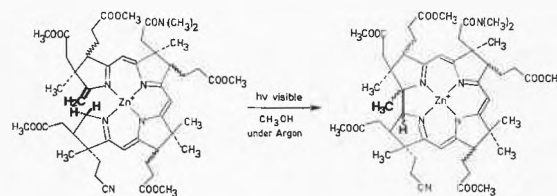


Abb. 1

Das Gemisch der Kobalt-Komplexe wird jedoch durch die oben umschriebene Chromatographie (Lösungsmittelsystem I) in 8 verschiedene, präparativ trennbare Fraktionen aufgetrennt (vgl. Abb. 2), wovon die Fraktionen 1 bis 4 (= 2/3 des Gesamtmaterials) auf Grund ihrer chiroptischen Eigenschaften die natürliche Konfiguration im Ringschlußbezirk der Ringe A und D aufweisen.

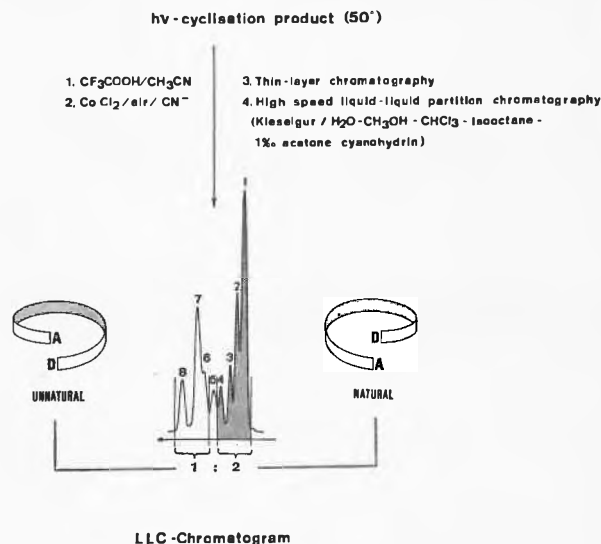


Abb. 2

Die Auftrennung von 350 mg dieses synthetischen Gemisches im repetitiven Einspritzverfahren benötigte pro Charge (etwa 0,8 mg) etwa 10 Min. Die Rückgewinnung des eingesetzten Materials war quantitativ. Die Bodenzahl der Säule, gemessen für die erste Fraktion, betrug 2700.

## Trennbeispiel B:

Die im Zusammenhang mit der Identifikation von synthetischem Material untersuchte Ammonolyse von *authentischem* Dicyano-cobyrinsäure-heptamethylester (vgl. Abb. 3) ergab erwartungsgemäß unter bestimmten Reaktionsbedingungen nebst Ausgangsmaterial und

Preparation of Dicyano-hexamethyl-cobyrinate-*f*-monoamide from Dicyano-heptamethyl-cobyrinate

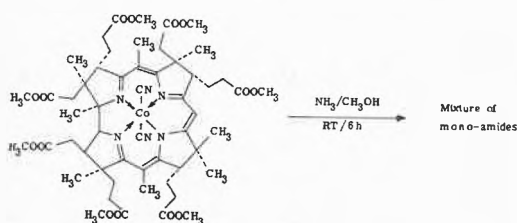


Abb. 3

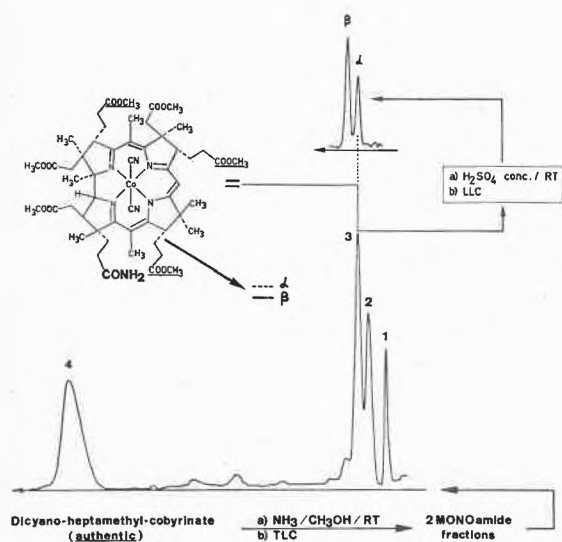


Abb. 4

Polyamidfraktionen ein Gemisch von Hexamethylestermonoamiden, die in der Dünnschichtchromatographie als zwei einheitlich scheinende Fraktionen auftreten. Die Trennleistung der Verteilungschromatographie (Lösungsmittelsystem II) ist in Abb. 4 dargestellt.

Die Fraktionen 1 bis 3 bzw. 4 entsprechen den beiden dünn-schichtchromatographisch aufgelösten Fraktionen der Monoamide. Das Isomere 3 konnte kristallisiert werden und stellt auf Grund des Vergleiches mit totalsynthetischem Material das im Formelbild der Abb. 4 dargestellte Dicyano-cobyrinsäure-hexamethylester-*f*-monoamid dar.

Diese Identität beruht vorläufig hauptsächlich auf einem exakten Vergleich des chromatographischen Verhaltens durch Ermittlung der theoretischen Bodenzahl der sowohl getrennt als auch gemischt chromatographierten Substanzen (Bodenzahl 2500, Retentionszeit 12 Min.)<sup>3</sup>.

Nicht nur für die analytische und präparative Trennung von Substanzgemischen, sondern auch für die Identifikation von Substanzen bietet die schnelle Flüssigchromatographie überlegene Möglichkeiten.

Eine eingehende Beschreibung der chemischen Aspekte dieser Arbeiten findet sich bei A. ESCHENMOSER, *Studies on Organic Synthesis, XXIIIrd International Congress of Pure & Applied Chemistry*, Vol. 2, 69, Butterworths, London 1971.

Herrn Professor J.F.K. HUBER, Universität Amsterdam, verdanken wir zahlreiche, wertvolle Instruktionen und Ratschläge.

Die Mitarbeit in der Synthesegruppe von A. E. mit den Herren W. FUHRER, P. SCHNEIDER, H. MAAG, W. SCHILLING und N. OBATA war dem Autor ein Vergnügen.

J. SCHREIBER

Organisch-Chemisches Laboratorium der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

<sup>3</sup> Für den mit diesem Lösungsmittelsystem rascher eluierten Dicyanocobyrinsäure-heptamethylester wurde eine Bodenzahl von 6900 gemessen (Retentionszeit 4,5 Min.).

## Versamlungsberichte

## Schweizerische Chemische Gesellschaft

Herbstversammlung in Freiburg am 9. Oktober 1971

## Wissenschaftlicher Teil

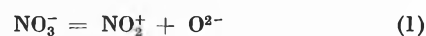
## Gruppe A

H. HOHL und G. GEIER (Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Zürich), *Die Deprotonierung des Ni (II)-Aquoions (Stopped-Flow-Methode)* (als Kurze Mitteilung auf Seite 401 veröffentlicht).

J. AUGUSTYNSKI, J. P. DERIVAZ et R. MONNIER (Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie Appliquées, Université de Genève), *Propriétés redox de nitrates alcalins fondus: étude électrochimique*

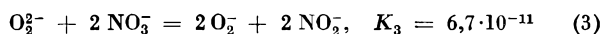
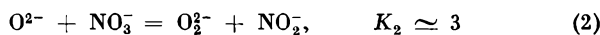
La température élevée et l'absence d'eau sont à l'origine de certaines propriétés chimiques particulières des sels fondus. Un

des exemples les plus intéressants des équilibres redox et acide-base est fourni par les systèmes fondus basés sur les nitrates alcalins. L'anion  $\text{NO}_3^-$  se comporte dans ces bains comme un oxydant capable, par exemple, de transformer le manganèse bivalent en tétravalent, le chrome trivalent en chrome hexavalent ou le bromure en brome. Par analogie avec l'acide nitrique concentré, ces réactions ont été d'abord attribuées à la présence en milieu fondu de cation nitronium ( $\text{NO}_2^+$ ), provenant de la dissociation de l'anion nitrate selon un équilibre du type acide-base (LUX-FLOOD)

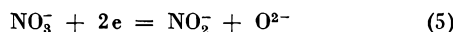


Malgré de nombreuses recherches, cette hypothèse n'a jamais pu être confirmée expérimentalement et des travaux récents (JORDAN, ZAMBONIN) semblent l'exclure définitivement. L'argument le plus important était fourni par la présence, dans le milieu de nitrates alcalins fondus, des anions peroxydes ( $\text{O}_2^{2-}$ ) et superoxydes ( $\text{O}_2^-$ ) (déterminés par des méthodes électrochi-

miques indirectes); on a constaté que l'anion oxyde ( $O^{2-}$ ) introduit dans ce bain sous forme de  $Na_2O$  subit une série de transformations résumées par les équations suivantes:



Dans le but d'obtenir un complément d'informations à ce sujet, nous avons entrepris une étude électrochimique de l'eutectique nitrate de sodium-nitrate de potassium à 250°C. Nous avons choisi la méthode de voltammétrie cyclique qui, parmi les différentes techniques voltamétriques, semble être la plus adéquate pour l'investigation des mécanismes de réaction et l'identification des produits intermédiaires. L'anion oxyde ( $O^{2-}$ ) faisant l'objet de notre étude était formé *in situ* par la réduction électrochimique de l'anion nitrate:



Une étude de cette réaction par la chronopotentiométrie nous a permis de calculer le nombre d'électrons et de confirmer la stœchiométrie de l'équation (5).

Les voltammogrammes obtenus dans le système  $NaNO_3$ - $KNO_3$  fondu, font apparaître plusieurs pics anodiques (d'oxydation), dont deux étroitement liés avec la réduction préalable de l'anion nitrate (5). Il s'agit là d'une oxydation électrochimique de l'anion  $O^{2-}$  en deux étapes:



La deuxième de ces réactions (7) est réversible et nous avons pu mettre en évidence le pic cathodique correspondant à la réaction inverse:



Les deux pics symétriques (7) et (7') sont séparés sur l'échelle des tensions du voltammogramme d'environ 100 mV, ce qui correspond à la valeur théorique pour une réaction d'oxydo-réduction mettant en jeu 1 électron.

La présence des anions superoxydes ( $O_2^-$ ) apporte donc une preuve complémentaire des propriétés oxydantes des nitrates alcalins fondus. Il faut souligner qu'il s'agit, dans ce cas, d'un premier exemple connu de solvant ou l'anion  $O_2^-$ , jusqu'à présent considéré comme un radical libre, très instable, peut exister à l'état stable, en équilibre avec les anions peroxydes ( $O_2^{2-}$ ) et nitrites ( $NO_2^-$ ).

Autoréférent

J. BRAND et W. HÆRDI (Laboratoires de Chimie Analytique de l'Université de Genève), *Séparation de traces de cuivre (II) par réduction sur goutte de mercure en milieu sulfocyanure et ses applications*

Le dosage par activation de traces de cuivre et ceci en présence de masses relativement importantes d'éléments tel que le sodium présente des difficultés qui sont à l'heure actuelle bien connues<sup>1</sup>. A partir d'une teneur en sodium trop élevée, ce dernier interfère et la méthode de dosage devient destructive (avec séparation chimique). C'est dans ce contexte que nous avons étudié la séparation de traces de cuivre<sup>II</sup> par échange redox sur le mercure.

Les principes de base de cette méthode de séparation ont déjà été donnés<sup>2,3</sup> nous ne les rappellerons pas. Dans le cas du

cuivre bivalent le potentiel  $E_0$  du couple  $Cu^{II}/Cu^0$  (0,34 V) est inférieur à celui du couple  $Hg^{II}/Hg^0$  (0,85 V): la réduction et l'extraction ne sont donc possible qu'en présence d'un complexant fort du mercure ionique. Nous avons choisi, pour ce faire, le sulfocyanure qui forme avec le mercure des complexes extrêmement stables<sup>4</sup> alors que le cuivre bivalent n'est que très peu complexé<sup>4</sup>.

Une étude théorique de la variation des potentiels apparents des différents couples en présence en fonction de la concentration en sulfocyanure nous a permis de conclure que deux réactions, pour notre milieu, étaient théoriquement possibles:

1. Une réduction du cuivre<sup>II</sup> en cuivre<sup>0</sup> ceci à partir de concentrations en SCN supérieures à 8M.
2. Une réduction du cuivre<sup>II</sup> en cuivre<sup>I</sup> pour des concentrations en SCN égales ou supérieures à 10-3M, le cuivre monovalent formant des complexes stables avec le sulfocyanure<sup>4</sup>.

Pratiquement les résultats obtenus en utilisant comme traceur le  $^{64}Cu$  ( $T = 12,8$  h) et pour des teneurs initiales en cuivre<sup>II</sup> allant de  $1,6 \cdot 10^{-4}$  à  $1,6 \cdot 10^{-7}$ M démontrent que les extractions du cuivre ont lieu à partir de concentrations en SCN  $10^{-4}$ M et se terminent à partir de SCN 1M.

Pour le domaine étudié la seule réaction possible théoriquement est la réduction du cuivre<sup>II</sup> initialement présent en cuivre<sup>I</sup>. Ce cuivre monovalent se trouvant après séparation extrait de la phase aqueuse nous pouvons admettre que nous nous trouvons en présence d'un phénomène d'adsorption. Nos études nous ont confirmé l'hypothèse que, dans nos conditions de travail, le sulfocyanure cuivreux  $CuSCN$  est le plus facilement adsorbable à la surface de la goutte de mercure.

L'étude effectuée nous a permis également de démontrer que, lorsque la teneur initiale en cuivre<sup>II</sup> devient trop élevée (supérieure à  $10^{-4}$ M) l'adsorption ne se fait plus quantitativement. Nous avons affaire non pas à une saturation de la surface de la goutte de mercure par le  $CuSCN$  adsorbé mais à une adsorption compétitive de deux complexes  $CuSCN$  et  $Hg(SCN)_2$ . Ceci sera repris plus en détail en<sup>5</sup>.

La méthode de séparation a été appliquée au dosage de traces de cuivre contenues dans les eaux usées en provenance d'un atelier de traitements galvaniques. La teneur en cuivre de ces eaux est de  $5,5 \cdot 10^{-7}$  g/ml alors que la quantité de sodium initialement présente est environ 60 fois plus élevée. Ces résultats ont été confirmés par d'autres méthodes.

Signalons, pour terminer, que la méthode de séparation est applicable quantitativement pour des teneurs en cuivre allant de  $10^{-5}$  à  $10^{-9}$  g/ml.

<sup>4</sup> A. RINGBOM, *Les Complexes en Chimie Analytique*, Dunod, Paris 1967.

<sup>5</sup> J. BRAND et W. HÆRDI, article à paraître.

Autoréférent

J.-CL. LANDRY et D. MONNIER (Département de Chimie Minérale et de Chimie analytique, Université de Genève), *Séparation de traces de bore par microdiffusion et ses applications*

#### Introduction

La méthode de séparation de traces de bore par microdiffusion a été mise au point dans le cadre d'une recherche sur le dosage du bore par dilution isotopique en spectrométrie de masse. Il est souhaitable de pouvoir isoler le bore avant d'en mesurer sa composition isotopique pour se débarrasser de l'effet gênant du  $^{88}Sr^{+}$  dont l'intensité de la raie vient se superposer à celle de  $^{88}Na_2BO_3^{+}$  produite par thermoionisation du borax<sup>1</sup>. La dilution isotopique n'exige pas une séparation quantitative, mais le rendement de celle-ci doit être constant.

<sup>1</sup> M. PERIE, J. DEMAY et M. CHEMLA, *J. Chem. Physics* 60 (1963) 1231. A. M. KOLCIN, G. M. PANCENKOV et J. F. MALACHOV et coll., *Kernenergie* 5 (1962) 416.

<sup>1</sup> R. D. COOPER, *Nucl. Activ. Techn. Life Sci.* (I. A. E. A. Amsterdam) 1967, 65.

<sup>2</sup> A. BAUMGARTNER, Thèse N° 1483, Université de Genève 1968.

<sup>3</sup> E. LOEPFE, Thèse Université de Genève 1966.

A notre connaissance, seuls UMLAND et JANSSEN<sup>2</sup> ont étudié un procédé analogue à la microdiffusion du bore sous forme d'ester triméthylborique, mais pour des masses de l'ordre du mg.

#### Mode opératoire

On place dans une cuve de microdiffusion dont le bord extérieur a été préalablement graissé

- 0,3 ml d'une solution aqueuse à 25 mg/ml de NaOH dans le compartiment intérieur,
- 0,3 à 1,0 ml d'acide sulfurique renfermant le bore à séparer et un volume de méthanol trois fois supérieur à celui de l'acide dans le compartiment extérieur.

On ferme hermétiquement la cuve. On mélange le méthanol avec la solution sulfurique. La réaction est vive. On place la cuve sur un agitateur vibrant à 50 c/s. La microdiffusion se fait à 70°C durant 60 minutes. Les mesures du rendement de séparation sont faites soit par spectrométrie de masse<sup>3</sup>, soit par fluorimétrie à l'HMCB<sup>4</sup>. Les résultats concordent.

#### Discussion

La séparation de 100 ng de bore/0,1 ml d'acide sulfurique concentré est quantitative en moins de 15 minutes dans des cuves Falcon N° 7004 en polystyrol. Une étude cinétique a montré que le sulfate de diméthyle microdiffuse aussi, si bien qu'après 40 minutes, la microdiffusion est réversible.

Les cuves en polystyrol renferment du strontium et ne peuvent contenir que de faibles volumes. Des cuves en téflon de mêmes dimensions extérieures que les cuves Falcon mais pouvant renfermer jusqu'à 3,0 ml de méthanol et 1,3 ml d'acide sulfurique ont été construites.

La loi cinétique de premier ordre de microdiffusion n'est pas suivie pour un volume constant de solution du compartiment extérieur si le rapport volume de méthanol/volume d'acide sulfurique,  $RMH \leq 3$  : le rendement de microdiffusion est inversement proportionnel au volume d'acide sulfurique pour des volumes constants de méthanol et d'une manière générale, il est proportionnel à  $RMH \leq 3$  pour des volumes quelconques d'acide et d'alcool.

Entre 30 et 90 minutes, les courbes cinétiques présentent un palier au-dessus duquel le bore ne distille plus : 5% restent en solution pour 0,3 ml d'acide, 10% pour 1,0 ml et environ 20% pour 1,3 ml. Au delà de 90 minutes, la chute du rendement de la séparation est due à l'évaporation de l'eau qui sert d'absorbant. Aucune loi cinétique relativement simple ne peut s'appliquer aux courbes expérimentales et avoir encore une signification selon les critères statistiques courants : l'un des paramètres, l'évolution de la surface de l'absorbant au cours du temps n'étant pas mesurable et reproductible.

Dans le téflon, le sulfate de diméthyle ne microdiffuse pas. On peut séparer jusqu'à 12 ng de bore/0,3 ml d'acide sulfurique.

#### Dosages

Deux dosages ont été effectués :

- Glycérine pro analysi Merck N° 9632801 où la teneur en bore est de  $60 \pm 8$  ppb,
- Acier CBS 273 donné à 25 ppm, où la teneur en bore est de  $31 \pm 6$  ppm.

Dans le cas de la glycérine, des mesures directes par spectrométrie de masse viennent confirmer ce résultat. Dans celui de l'acier, des mesures directes par fluorimétrie donnent  $24 \pm 3$  ppm.

Ce travail fait l'objet de deux publications à paraître.

<sup>2</sup> F. UMLAND et A. JANSSEN, *Z. anal. Chem.* 219 (1966) 1, 121.

<sup>3</sup> J.-CL. LANDRY, Thèse N° 1539, Faculté des Sciences, Université de Genève 1970.

<sup>4</sup> M. MARCANTONATOS et D. MONNIER, *Anal. Chim. Acta* 36 (1966) 360.

Autoréfé

H. HOLLENSTEIN (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, Zürich), *Einfluß der Coriolis-Wechselwirkung auf die Rotationsstruktur von zwei zufällig entarteten Grundtönen eines Moleküls mit  $C_s$ -Symmetrie*

Ein wesentlicher Faktor, der bei der Analyse von Schwingungsspektren gasförmiger Substanzen in Betracht zu ziehen ist, ist die Form und Struktur der Rotationsenveloppen. Eine erfolgreiche Ausschöpfung der Information, die in diesen Enveloppen steckt, hängt wesentlich davon ab, wie gut deren Strukturierung anhand von Modellbetrachtungen vorausgesagt werden kann. Aus diesem Grunde wurde an unserem Laboratorium ein Rechenprogramm entwickelt, mit dem Rotationsenveloppen für ein beliebiges Molekül simuliert werden können<sup>1</sup>. Die Approximation, die diesen Modellrechnungen zugrunde liegt, ist die einfachste mögliche, in der Vibrations-Rotations-Wechselwirkungen nicht in Betracht gezogen sind.

Im Rahmen einer spektroskopischen Arbeit über Acetaldehyd<sup>2</sup> stellte sich u.a. die Aufgabe, das Gasspektrum dieser Substanz zu analysieren. Gegenüberstellungen von beobachteten und mit obengenanntem Rechenprogramm simulierten Rotationsstrukturen zeigten im Falle der Banden bei 1433 und 1114  $\text{cm}^{-1}$  beträchtliche Diskrepanzen. Verschiedene Indizien (in Ref.<sup>2</sup> ausführlich dargelegt) sprachen dafür, daß die in die Berechnungen nicht eingeschlossene Coriolis-Wechselwirkung für diese Abweichungen verantwortlich ist. Betrachtliche Effekte der Coriolis-Wechselwirkung sind dann zu erwarten, wenn eine Resonanzsituation vorliegt (Coriolis-Resonanz). Im Spektrum von Acetaldehyd werden in der Tat in den Gebieten, die diese anomalen Rotationsstrukturen zeigen, Paare von zufällig entarteten Grundtönen entartet:

- im Gebiet um 1433  $\text{cm}^{-1}$  fallen die beiden Grundtöne  $\nu_5[a', \delta_{as}(\text{CH}_3)]$  und  $\nu_{12}[a'', \delta(\text{CH}_3)]$  sehr nahe zusammen, als Folge des Tatbestandes, daß die Methylgruppe in diesem Molekül angenähert trigonale Symmetrie aufweist,
- im Gebiet um 1114  $\text{cm}^{-1}$  liegt eine zufällige Entartung vor von  $\nu_8[a', \gamma_r(\text{CH}_3)]$ ,  $\nu(\text{CC})$ ,  $\delta(\text{CCO})$  und  $\nu_{13}[a'', \gamma(\text{CH})]$ ,  $\gamma_r(\text{CH}_3)]$ .

Mit dem Ziel, ein klares Bild darüber zu bekommen, welches der Effekt der Coriolis-Wechselwirkung auf die Rotationsenveloppen von zwei zufällig entarteten Grundtönen eines Moleküls vom Typ des Acetaldehyds ( $C_s$ -Symmetrie der Gleichgewichtsstruktur) ist, wurde ein Rechenprogramm entwickelt, das folgendes leistet: es erlaubt die Berechnung der  $Q$ -Struktur von zwei *via* Coriolis-Wechselwirkung gekoppelten Grundtönen eines Moleküls mit  $C_s$ -Symmetrie, wobei der eine der beiden Grundtöne zur Spezies  $a'$ , der andere zur Spezies  $a''$  gehören muß. Die Beschränkung auf eine Simulation nur des  $Q$ -Zweiges, was eine beträchtliche Reduktion des Rechenaufwandes bedeutet, schien gerechtfertigt durch die Tatsache, daß die prägnanten Strukturen der Rotationsenveloppen im Acetaldehyd-Spektrum dem  $Q$ -Zweig angehören.

Mit Hilfe solcher Modellrechnungen konnte die Vermutung erhärtet werden, daß tatsächlich die Coriolis-Wechselwirkung für die Anomalie der beiden zur Diskussion stehenden Rotationsstrukturen verantwortlich ist, und es konnte eine wenn nicht vollständige, so doch bedeutend detailliertere Interpretation dieser beiden Rotationsenveloppen im Spektrum von Acetaldehyd gegeben werden.

<sup>1</sup> F. PFEIFER, Diplomarbeit am Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich 1969.

<sup>2</sup> H. HOLLENSTEIN und Hs. H. GÜNTHER, *Spectrochim. Acta* 27A (1971) 2027.

Autoreferat

J. P. PORCHET (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich), *Über die Absorption polarer Flüssigkeiten im fernen Infrarot* (kein Manuskript eingegangen).

A. SALZER und H. WERNER (Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Die Reaktivität von Dicyclopentadienylnickel gegenüber Carboniumionen*

Dicyclopentadienylnickel (Nickelocen) reagiert mit Triphenylmethylchlorid in organischen Solventien wie Nitromethan oder Diäthyläther unter Bildung von  $\text{NiCl}_2$  und einem Kohlenwasserstoff  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}$ , der bei Raumtemperatur hauptsächlich als ein Gemisch von 2- und 3-(Triphenylmethyl)cyclopentadien vorliegt. Der Primärschritt der Umsetzung ist vermutlich – analog wie bei der elektrophilen Substitution des Ferrocens – ein Einelektronen-Transferprozeß, der zur Bildung eines Radikalpaares  $[\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+, \cdot\text{R}]$ ,  $[\text{R} = \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$  führt<sup>1</sup>.

Diphenylmethylchlorid reagiert analog, jedoch nur unter verschärften Bedingungen.

Bei der Reaktion von Nickelocen mit Tropylium- oder Triphenylmethyltetrafluorborat bildet sich in Äther ein brauner unlöslicher Niederschlag der Zusammensetzung  $[\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{Ni}] \text{BF}_4$ . Die Verbindung löst sich gut in polaren Lösungsmitteln wie Nitromethan, mit Protonenakzeptoren wie  $\text{H}_2\text{O}$  oder DMSO reagiert sie sofort unter Rückbildung von Nickelocen. Spektroskopische Daten und die chemischen Reaktionen dieser Verbindung zeigen, daß es sich um  $\pi$ -Cyclopentadienyl-nickel- $\pi$ -cyclopentadien-tetrafluorborat handelt  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NiC}_5\text{H}_5] \text{BF}_4$ .

Substitutionsreaktionen mit Lewis-Basen L führen rasch und quantitativ zu stabilen Salzen der Zusammensetzung  $[\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{NiL}_2] \text{BF}_4$  (L = Phosphit, Phosphin, Arsin, Amin)<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> H. WERNER, G. MATTMANN, A. SALZER und T. WINKLER, *J. Organometal. Chem.* 25 (1970) 461.

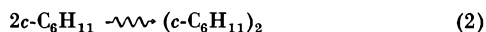
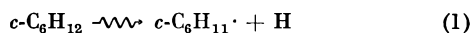
<sup>2</sup> A. SALZER und H. WERNER, *Synthesis Inorg. Metalorg. Chem.*, im Druck.

#### Autoreferat

M. COSANDEY (Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne), *Formation des dimères dans la radiolyse du système cyclohexène en phase vapeur*

L'action des rayons  $\gamma$  du Co-60 sur le système  $c\text{-C}_6\text{H}_{12} + c\text{-C}_6\text{H}_{10}$  produit les trois dimères suivants à 70°C: le bicyclohexyle (I), le cyclohexyl-3-cyclohexène (II) et le 2,2'-bicyclohexènyl (III).

Dans la vapeur de  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$  pur, le seul dimère formé est le bicyclohexyle, dont le G tombe de 1,04 à 0 en présence de 2%  $\text{O}_2$  (ou NO), ce qui indique un mécanisme de formation uniquement radicalaire selon (1) et (2)



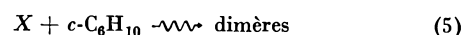
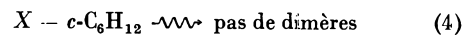
La caractéristique radicalaire de la dimérisation est confirmé par l'étude du système binaire  $c\text{-C}_6\text{H}_{12} + c\text{-C}_6\text{D}_{12}$ . Les trois homologues deutérés formés ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{D}_{11}$  et  $\text{C}_{12}\text{D}_{22}$ ) sont distribués entre eux de manière statistique, comme s'ils étaient formés par simple recombinaison de radicaux  $c\text{-C}_6\text{H}_{11}\cdot$  et  $c\text{-C}_6\text{D}_{11}\cdot$ .

Dans la vapeur de cyclohexène pur, les trois dimères I, II et III se forment, mais selon un mécanisme non radicalaire, car leur G total ne varie pas sensiblement en présence de 2%  $\text{O}_2$ :

|                                 | $c\text{-C}_6\text{H}_{10}$ | + 2% $\text{O}_2$ | + 2% NO |
|---------------------------------|-----------------------------|-------------------|---------|
| $G(\text{C}_{12}\text{H}_{22})$ | 0,30 ± 0,02                 | 0,08 ± 0,01       | 0,00    |
| $G(\text{C}_{12}\text{H}_{20})$ | 0,60 ± 0,16                 | 0,33 ± 0,03       | 0,00    |
| $G(\text{C}_{12}\text{H}_{18})$ | 1,9 ± 0,2                   | 2,5 ± 0,2         | 0,16    |
| $\Sigma G(\text{C}_{12})$       | 2,8                         | 2,91              | 0,16    |

L'action de NO peut d'interpréter par des réactions ion-molécule selon LESCLAUX *et al.*<sup>1</sup>

Dans les mélanges  $c\text{-C}_6\text{H}_{12} + c\text{-C}_6\text{H}_{10}$  de fraction molaire  $x$  en  $c\text{-C}_6\text{H}_{10}$ , on constate que, à tout  $x > 0,1$ , la  $\Sigma G(\text{C}_{12})$  croît rapidement et se stabilise à  $G = 3,5 \pm 0,3$  indépendant de  $x$ . L'irradiation de  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$  crée donc un intermédiaire X non radicalaire, qui dans  $c\text{-C}_6\text{H}_{12}$  ne donne pas de dimère mais en forme en présence de  $c\text{-C}_6\text{H}_{10}$  selon (3) à (5)



Les produits formés par (5) ne sont pas directement II et III, car en  $x < 0,5$ , II est le produit prédominant et en  $x > 0,5$ , III est plus abondant. La cinétique bâtie sur les relations (1) à (5) permet d'établir  $k_5/k_4 = 5,4 \pm 1,2$ .

<sup>1</sup> R. LESCLAUX, S. SEARLES, L. W. SIECK et P. AUSLOOS, *J. Chem. Physics* 53 (1970) 8, 3336.

#### Autoréférent

A. BAUDER, P. CHRISTEN und Hs. H. GÜNTARD (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich), *Angeregte Vibrationszustände im Rotationsspektrum von Azulen*

Direkte Messungen des Ferninfrarotspektrums von Azulen-kristallen und drei Deuteriummodifikationen ergaben komplizierte Bandenkomplexe zwischen 200 und 150  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>1</sup> In diesem Gebiet ist je eine  $A_2$ - und  $B_2$ -Bande zu erwarten. Um zu einer Bestimmung dieser Grundtöne zu gelangen, wurde das Mikrowellenspektrum angeregter Schwingungszustände  $v_{48}v_{48}(B_2)$ ,  $v_{48} = 1,2$ ;  $v_{23}v_{23}(A_2)$ ,  $v_{23} = 1,2$ ;  $v_{47}v_{47}(B_2)$ ,  $v_{47} = 1$ ;  $v_{23}v_{23}(A_2) + v_{48}v_{48}(B_2)$ ,  $v_{23} = v_{48} = 1$  bestimmt. Die Rotationspektren sind ungewöhnlich schwach und konnten nur mit einer stark verbesserten Empfindlichkeit des Spektrometers gemessen werden<sup>2</sup>. Die Frequenzen der Grundtöne  $v_{23}$  und  $v_{48}$  wurden mittels quantitativer Intensitätsmessungen nach HARRINGTON bestimmt<sup>3,4</sup> und ergaben sich zu 180 bzw. 188  $\text{cm}^{-1}$ . Zudem konnte ein bisher in den FIR-Spektren nicht sicher nachgewiesener Grundton bei 273  $\text{cm}^{-1}$  gefunden werden. Auf diese Weise sind nunmehr die Grundtöne des Schwingungsspektrums der freien Azulenmolekel zuverlässig bestimmt. Darüber hinaus ergab die Analyse der Rotationspektren eine Anzahl dynamischer Konstanten der Azulenmolekel, welche zeigen, daß sie ein überraschend starres Kerngerüst hat<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> A. VAN TEST und Hs. H. GÜNTARD, *Spectrochim. Acta*, eingereicht.

<sup>2</sup> A. BAUDER, P. CHRISTEN und Hs. H. GÜNTARD, *Rev. Sci. Instr.*, eingereicht.

<sup>3</sup> H. W. HARRINGTON, *J. Chem. Physics* 49 (1968) 3023.

<sup>4</sup> P. CHRISTEN, Dissertation Nr. 4669, ETH Zürich, 1971.

<sup>5</sup> A. BAUDER, P. CHRISTEN und Hs. H. GÜNTARD, *J. Mol. Spectr.*, eingereicht.

#### Autoreferat

A. BAUDER, Hs. H. GÜNTARD und J. MEIER (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich), *Mikrowellenspektrum von N-Methyl-äthylidenimin*<sup>1</sup>

Das Rotationsspektrum der *trans*-Form von N-Methyl-äthylidenimin  $\text{CH}_3\text{-CH=N-CH}_3$  wurde im Frequenzbereich von 8 bis 40 GHz untersucht<sup>2</sup>. Diese Molekel besitzt zwei nichtäquivalente Methylgruppen als interne Rotatoren. Die Wechselwirkung zwischen der Gesamrotation und der internen Rotation führte zu einer Aufspaltung der meisten Rota-

<sup>1</sup> Eine ausführliche Publikation wird im *J. Chem. Physics* erscheinen.

<sup>2</sup> J. MEIER, Dissertation Nr. 4611, ETH Zürich, 1970.

tionsübergänge in ein Quintett, wie aufgrund gruppentheoretischer Überlegungen erwartet wird. Die quantenmechanische Beschreibung der Dynamik dieser Molekel stützte sich auf ein halbstarres Modell. Für numerische Rechnungen wurde ein Computerprogramm entwickelt. Die Analyse der Aufspaltung ergab genaue Werte für die Hinderungspotentiale der beiden Methylgruppen. Eine zusätzliche Aufspaltung aller Absorptionslinien geht auf die Quadrupolwechselwirkung mit dem Stickstoffkern zurück. Die daraus resultierenden Kopplungskonstanten lassen Rückschlüsse auf die elektronische Struktur dieser Molekel zu.

Autoreferat

M. GEOFFROY and E. A. C. LUCKEN (Université de Genève), *The electron spin resonance spectra and electronic structure of free-radicals of the formula  $(C_6H_5)_3-nO_nP^{(n-1)}\ominus$*  (kein Manuskript eingegangen).

S. ARDJOMAND, R. BOUR, C. W. JEFFORD and E. A. C. LUCKEN (Université de Genève),  *$^{35}Cl$  nuclear quadrupole coupling constants and the electronic structure of  $\alpha$ -chloro ketones* (kein Manuskript eingegangen).

S. ARDJOMAND, R. BOUR, C. W. JEFFORD and E. A. C. LUCKEN (Université de Genève),  *$^{35}Cl$  nuclear quadrupole coupling constants and the electronic structure of organic tertiary chlorides* (kein Manuskript eingegangen).

#### Gruppe B

J. RÉTEY (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Suche nach Modellen für Coenzym- $B_{12}$ -abhängige enzymatische Reaktionen* (wird in *Helv. Chim. Acta* veröffentlicht).

M. G. PETER, W. D. WOGGON (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich) und CH. SCHLATTER (Gerichtlich-Medizinisches Institut der Universität Bern), *Ein Beitrag zur Biosynthese des Cantharidins*

Durch Fütterung doppelt markierter terpenoider Vorläufer sollte die Hypothese, daß der biogenetische Vorläufer des  $C_{10}$ -Körpers Cantharidin das Farnesol ist<sup>1</sup>, weiter gestützt werden.

Ausgehend von Aceton-2- $^{14}C$  synthetisierten wir mit Vinylmagnesiumbromid 3-Methylbuten-3-ol-3- $^{14}C$ , welches nach der Umsetzung mit Isopropenylmethyläther nach SAUCY und MARBET<sup>2</sup> 6-Methyl-5-hepten-2-on-6- $^{14}C$  ergab. Anschließend Umsetzung mit (Diäthoxy-phosphono)-essigsäuremethylester lieferte Geranolsäuremethylester-7- $^{14}C$ , der bei der Reduktion mit Diisobutylaluminiumhydrid in Geraniol-7- $^{14}C$  übergeht. Bei wiederholter Anwendung der Reaktionen auf Methylheptenon gelangt man zum Farnesol. So erhielten wir aus Aceton-1,3- $^{14}C$  die Terpenalkohole Geraniol-7',8- $^{14}C$  und Farnesol-11',12- $^{14}C$  sowie ausgehend von Aceton- $^3H$  die entsprechenden Verbindungen Geraniol-7',8- $^3H$  und Farnesol-11',12- $^3H$ . Aus 4-Methyl-3-pentenbromid<sup>3</sup> synthetisierten wir durch Carboxylierung der Magnesiumverbindung mit  $^{14}CO_2$  5-Methylhexensäure-1- $^{14}C$ , aus der mit überschüssigem Methylolithium 6-Methyl-5-hepten-2-on-2- $^{14}C$  entsteht. Bei der Anwendung der obenerwähnten Reaktionen gelangten wir in analoger Weise zum Farnesol-7- $^{14}C$ .

Die Fütterungsexperimente zeigen, daß Geraniol-2,7- $^{14}C$  nur mit Einbauraten von  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  % zu radioaktivem Cantharidin führt und daß die Aktivität im Cantharidin fast vollkommen verschmiert ist, während bei Fütterung von Farnesol-7- $^{14}C$ -11',12- $^3H$  ( $^3H/^{14}C$ : 5,15) die  $^3H$ -Aktivität mit 0,04% und die  $^{14}C$ -Aktivität mit 0,0025% inkorporiert werden. Durch Fütterung von Farnesol-11',12- $^{14}C$ -11',12- $^3H$  stellten wir fest, daß von den im Farnesol ursprünglich vorhandenen sechs  $^3H$ -Atomen im Cantharidin noch 1,5 vorhanden sind, so daß der Einbau der Methylgruppen des Farnesols ein Vierfaches des  $^3H$ -Einbaues beträgt. Das bedeutet für das obige Experiment einen 65mal besseren Einbau der Methylgruppen des Farnesols gegenüber dem C-Atom 7.

Der Abbau des Cantharidins zeigte 91% der  $^3H$ -Aktivität und keine  $^{14}C$ -Aktivität in den Methylgruppen sowie 62% der geringen  $^{14}C$ -Aktivität in den quartären C-Atomen. Das entspricht einem  $^3H$ -Einbau via Farnesol und einem  $^{14}C$ -Einbau via Essigsäure. Zusammen mit den früheren Befunden<sup>1</sup> stellen diese Experimente eine weitere Stütze für unsere Hypothese dar, daß das Farnesol unter Verlust seiner C-Atome 1,5, 6, 7 und 7' in das Cantharidin eingebaut wird.

Autoreferat

F. KÄPPELI und J. RÉTEY (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Zu Mechanismus und Stereochemie der Urocanase-Reaktion* (wird in *European J. Biochem.* veröffentlicht).

A. ROTHEN (The Rockefeller University, New York, U.S.A.), *The Importance of the Metallized Surface for the Immuno-electroadsorption Method*

The immuno-electroadsorption method was first described seven years ago<sup>1</sup>. Briefly stated, the method consists in adsorbing on a metallized glass slide a layer of antigen. Then, the slide is dipped into a solution of immune serum. A specific immobilization of antibodies takes place on a slide on account of the immunologic interaction, hence an increase in the thickness of the adsorbed layer that may vary between ten and a few hundred Ångströms. The immunologic reaction is therefore estimated by thickness measurements determined optically with an ellipsometer within a small fraction of one Ångström unit. This simple test however, is not sensitive enough when the solutions of antigen or antibodies are extremely dilute. But, if a weak electric current with the proper polarity is applied during the adsorption of both antigen and antibodies, specific interactions can be detected with solutions containing as little as  $10^{-14}$  to  $10^{-15}$  g/ml of antigen. This is the fundamental basis of the Immuno-electroadsorption assay.

In a paper summarizing the results obtained with this method<sup>2</sup> it was mentioned that the greatest difficulty in reproducing the results came from the state of the metallized surface of the slide upon which the assay was performed. Among slides metallized by evaporation with a thin film of chromium, some were suitable for detecting immunologic reactions with extreme dilute solutions of antigen ( $\approx 10^{-14}$  g/ml.) They are called active slides. Others, although metallized apparently under the same conditions, were inactive, that is concentrations as large as  $10^{-7}$  to  $10^{-8}$  g/ml of the same antigen were needed for the detection of immune reactions. This different behavior could be traced to the structure of the metallic surface as revealed by electron diffraction patterns obtained by reflection from the surface<sup>3</sup>. The pattern from an inactive slide showed that the metallic layer was amorphous. The pattern from an active slide revealed that the surface

<sup>1</sup> CH. SCHLATTER, E. E. WALDNER und H. SCHMID, *Experientia* 24 (1968) 994; CH. SCHLATTER, A. DÜRSTELER-MEIER und H. SCHMID, *Chimia* 22 (1968) 498; CH. SCHLATTER und A. DÜRSTELER-MEIER, *Chimia* 24 (1970) 33.

<sup>2</sup> G. SAUCY und R. MARBET, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2091.

<sup>3</sup> M. JULIA, S. JULIA und R. GUÉGAN, *Bull. Soc. Chim. France* 1960, 1072.

<sup>1</sup> C. MATHOT, A. ROTHEN und J. CASALS, *Nature* (London) 202 (1964) 1181.

<sup>2</sup> A. ROTHEN und C. MATHOT, *Immunochemistry* 6 (1969) 241.

<sup>3</sup> A. ROTHEN, C. MATHOT, G. W. KAMMLOTT und M. SHAY, *Physiol. Chem. & Physics* 3 (1971) 66.

was crystalline, with crystals 50 to 150 Å in size and partially oriented. The most striking result was that an active slide became inactive after being exposed to a magnetic field with its line of force parallel to the surface.

These unexpected events led us to investigate the behavior of slides coated with a layer of the ferromagnetic element nickel instead of chromium. This investigation was very rewarding as can be seen from the following results. Nickel coated slides were found, as a rule, inactive. In other words, the concentration of the antigen solutions had to be larger than  $10^{-7}$  g/ml for carrying out a successful assay. They could however be made active by submitting them for a minute or two to a magnetic field of a few thousand Gauss with the lines of force perpendicular to the surface, the metallized surface facing the south pole. If the metallized surface was facing the north pole, no activation took place and inactivation occurred, had the slides been active. Similarly to the chromium plated slides, active slides were inactivated by a magnetic field whose lines of force were parallel to the surface. Active slides heated for one minute at 70 to 80° or kept overnight at room temperature lost their activity. It was remarkable to observe that the activation of a slide was a reversible phenomenon. A slide could be successfully activated, inactivated, reactivated, and so on, by a magnetic field properly oriented.

A few representative results obtained with the system *Schistosomia mansoni*—anti-*Schistosomia mansoni* have been summarized in Table I.

Table I

|          | Field   | ⊥ S  | ⊥ N | ⊥ S | ⊥ N |
|----------|---------|------|-----|-----|-----|
| Slide I  | assay   | 53   | 42  | 57  | 40  |
|          | control | 39   | 43  | 40  | 44  |
|          | Field   | None | ⊥ N | ⊥ S |     |
| Slide II | assay   | 63   | 67  | 87  | —   |
|          | control | 60   | 74  | 57  | —   |

The symbols ⊥ stand for field perpendicular to slide. S or N means that the south or the north pole was facing the metallized surface. The numbers represent the thickness in Å units of the layers adsorbed from a human antiserum against *Schistosomia mansoni*. Corresponding to the rows called "assay" the slides were first coated with an extract of 0.2 mg of worms per ml of veronal buffer pH 7.6 containing  $10^{-5}$  g/ml of serum bovine albumin. For the rows "control" the slides were first coated with an identical solution except that it did not contain any worm extract. Each of the two slides was successively magnetized as indicated in the columns from left to right. The used parts of the slides were cut off after each experiment before remagnetization.

As evident from the table, the immunologic reaction is detectable under these conditions, since the thickness adsorbed is larger on the active "assay" slide than on the corresponding control. Thus the immunoelectroadsorption method can be used for the rapid diagnosis of infectious diseases susceptible to promote the formation of antibodies.

Another great advantage of the nickel slides over the chromium ones is that a current is unnecessary for the adsorption of the antiserum even when using extremely dilute solutions of antigen, and also the non-specific adsorption is greatly reduced.

Table II summarizes some of the results obtained with the system polysaccharide from type III pneumococcus-anti-polysaccharide.

The magnetic field was applied for two minutes ⊥ S. No immunologic reaction could be detected in the first experiment

Table II

| Concentrated antigen g/ml | Thickness adsorbed | 10 <sup>-11</sup> 10 <sup>-10</sup> 10 <sup>-11</sup> 10 <sup>-12</sup> 10 <sup>-13</sup> |    |    |    |       |
|---------------------------|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|----|----|-------|
|                           |                    | no field                                                                                  |    |    |    |       |
| from antiserum            | assay              | 48                                                                                        | 79 | 92 | 86 | 68,75 |
| in Å units                | control            | 50                                                                                        | 59 | 77 | 64 | 57,62 |

since the slide had not been activated (no field). A concentration of  $10^{-7}$  g/ml would have been needed to observe a difference in the thickness adsorbed from the antiserum between an "assay" and a "control" slide. An especially well activated slide permitted the detection of the immunologic reaction with antigen solutions containing as little as  $10^{-14}$  g/ml.

It is only when very dilute solutions of antigen are used, that is when the adsorbed antigen molecules are immobilized on the slide at considerable distances from each other, that one can detect the strong influence of the magnetic field on the activity of a slide. The long range order of the nickel atoms ensures the long range order of the well separated antigen molecules, a *sine qua non* condition for observing the immunologic reaction. In this case a very large number of antibodies molecules are immobilized around a single molecule of antigen and these non stoichiometric combinations might be called Berthollides.

What is the nature of the forces for these long-range interactions? It might well be that LIFSHITZ-VAN DER WAALS forces are responsible for these interactions. LIFSHITZ has shown that in condensed systems, on account of cooperative action the energy of VAN DER WAALS interaction diminishes with the distance by three or four orders of magnitude less rapidly than between isolated molecules. NINHAM and PARSEGAN have recently shown that in many cases of biological interest infrared spectra of the interacting entities are of major importance and that one could expect long-range interaction to distances up to a few hundred Ångströms<sup>4</sup>. If this interpretation is correct, it would be most reasonable to understand these immunologic interactions occurring at a solid interface, when the surface is sparsely coated with antigen molecules, in terms of field action.

<sup>4</sup> B. W. NINHAM and V. A. PARSEGAN, *Biophysic. J.* 10 (1970) 646.

Summarized by the author

E. A. ZELLER, M. HSU, P. K. LI, J. OHLSSON and K. SUBBARAO (Fachbereich Biologie der Universität Konstanz), *On the analysis of oxidative deamination with the help of the Hammett relationship and other linear free energy relationships* (als Kurze Mitteilung auf Seite 403 veröffentlicht).

E. A. ZELLER (Fachbereich Biologie, Universität Konstanz, und Department of Biochemistry, Northwestern University Medical School, Chicago), *Über multiple Enzym-Substrat-Komplexe*

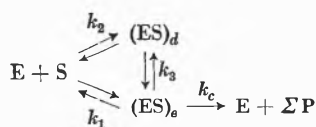
In dem vorangehenden Vortrag\* wurde an mehreren Beispielen gezeigt, daß bei der kinetischen Analyse der Wechselwirkung zwischen gewissen Fermenten und ihren Substraten oder Pseudosubstraten zwei lineare Beziehungen auftreten, je eine für die *meta*- und eine für die *para*-substituierten Verbindungen, wenn die Änderungen der freien Energie nach HAMMETT und nach HANSEN dargestellt werden. Für den Versuch einer Interpretation dieser Phänomene werden drei Gebiete herangezogen.

1. Für eines der hier behandelten Fermente, Monoaminoxidase, wurde von C. M. B. McEWEN bewiesen, daß die nicht-

\* Siehe *Chimia* 25 (1971) 403.



- protonierten Amine die reaktiven Substratmoleküle darstellen. Wenn das für andere Enzyme, die die oxydative Desaminierung katalysieren, richtig wäre, so müßte die maximale Reaktionsgeschwindigkeit ( $V$ ) mit zunehmendem  $pK_a$  der Amingruppen abnehmen. Das gilt in der Tat in strenger Weise für die Diamin-oxydase (DAO). Wenn wir  $pK_a$  als Abszisse und den Logarithmus von  $V$  als Ordinate auftragen, erhalten wir zwei lineare Beziehungen mit einem hohen Korrelationskoeffizienten, eine für die *meta*-substituierten und eine für die *para*-substituierten Benzylamine.
- Es besteht offenbar die Möglichkeit, daß die kinetischen Unterschiede zwischen den zwei Substratreihen durch Unterschiede in der Bindungsenergie zwischen dem Enzym und Substrat (oder Pseudosubstrat) bedingt sein könnten. Diese Frage läßt sich für die MAO entscheiden, da bekannt ist, daß für dieses Ferment die Michaelis-Konstante sehr nahe der Dissoziationskonstante des Ferment-Substrat-Komplexes kommt. Wenn  $\log K_m$ , bestimmt beim Abbau von Benzylaminen durch gereinigte MAO, und  $\pi$  als Variable dienen, erhält man eine linear Beziehung mit hohem Korrelationskoeffizienten, der die Punkte der *meta*- und der *para*-Serie enthält.
  - In einigen Fällen sind mit hoher Wahrscheinlichkeit sterische Faktoren für die Interpretation der beschriebenen Phänomene heranziehbar. Wir haben u. a. die Möglichkeit untersucht, ob wir die Bildung von eutopen (produktiven) und dystopen (nichtproduktiven) Komplexen für unsere Ergebnisse verantwortlich machen können. Im Gegensatz zu früheren Vorschlägen bin ich aber genötigt, eine reversible Umwandlung der verschiedenen Komplexe (und ihren Übergängen) anzunehmen, um der Vielfalt der Phänomene Rechnung zu tragen.

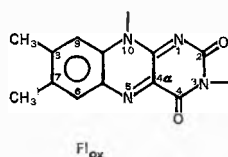


Autoreferat

R. SCHÄR (Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich), *Stationäre und kinetische Untersuchungen an biologischen Membranen mit ATR-Infrarot-Spektroskopie* (kein Manuskript eingegangen).

S. GHISLA, L. TAUSCHER und P. HEMMERICH (Fachbereich Biologie der Universität Konstanz), *Neuere Untersuchungen zu Struktur und Reaktivität von Dihydroflavinen\**

Das heteroaromatische Flavinsystem, die redoxaktive Gruppe der ubiquitären Flavoproteine, ist bisher nur in seiner oxidierten ( $Fl_{ox}$ ) und seiner halbreduzierten ( $Fl^{\cdot}$ ), jedoch nicht in seiner voll reduzierten Form ( $Fl_{red}$ ) hinsichtlich deren chemischer Struktur und Reaktivität hinreichend gut untersucht worden. Bis 1965 war überhaupt nur eine Dihydroform des Flavins bekannt, nämlich das 1,5-Dihydroflavin (1,5- $H_2Fl_{red}$ ), welches in seiner Reaktivität die Grundzüge eines antiaromatischen Systems aufweist. Mehr oder weniger als Zufallsprodukte photochemischer Reaktionen wurden in jüngster Zeit Derivate des 3,4-, des 4a,5- und 8,9-Dihydroflavins be-



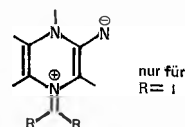
\* Der Inhalt der vorliegenden Arbeit wird bei den *Helv. Chim. Acta* zur Publikation eingereicht.

schrieben. Es war daher wichtig, Struktur und Reaktivität des  $Fl_{red}$  und seiner Alkylderivate systematisch zu erforschen.

Die Reduktion des  $Fl_{ox}$  mit Dithionit ergibt das 1,5- $H_2Fl_{red}$ , welches *in situ* umgesetzt wird. In polarem wäßrigem Medium mit gesättigten Alkylierungsmitteln werden N(5)-mono- und di-substituierte Produkte (Derivate des 1,5- $H_2Fl_{red}$ ) erhalten, während in unpolaren Lösungsmitteln und mit gesättigten Alkylierungsmitteln Substitution am Brückenkopfatom C(4a) (Derivate des 4a,5- $H_2Fl_{red}$ ) bevorzugt wird. Es ist auffallend, daß hier, abgesehen vom sterisch (*peri*) behinderten N(1) nicht die ladungskontrolliert reagierende Position O(2) angegriffen wird, sondern in einer «grenzorbital-kontrollierten» Reaktion Position C(4a) oder N(5), welche beide keine erhebliche Protonenaffinität besitzen.

Derivate des 1,5-Dihydroflavins können bei thermischer Aktivierung zu 4a,5- $Fl_{red}$ -Produkten umlagern. 1-H-5-R- $Fl_{red}$  reagiert mit  $O_2$  unter Bildung stabiler Radikale (5-R $Fl^{\cdot}$ ), stärkere Oxidationsmittel führen zu 5-substituierten Flavochinonion-ionen (5-R $Fl_{ox}^+$ ) oder zu den entsprechenden Pseudobasen (4a-OH-5-R- $Fl_{ox}$ ).

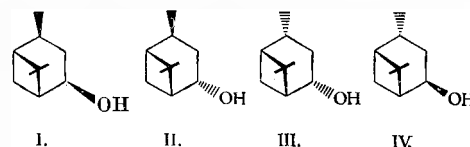
Die Stabilität und die Reaktivität der 5-R- $Fl_{ox}^+$ -Kationen ist stark abhängig von der Raumerfüllung des N(5)-Substituenten. So solvolysiert das 5-Isopropyl- $Fl_{ox}$  unter Bildung von  $Fl_{ox}$  und Isopropanol, während des 5-Methyl- $Fl_{ox}^+$  nach Zugabe von Wasser in einer internen Redox-Reaktion zu 1,5- $H_2Fl_{ox}$  und Formaldehyd disproportioniert. Das 5-Äthyl- $Fl_{ox}^+$  ist unter gleichen Bedingungen völlig stabil. Im Gegensatz zu den 1,5-Isomeren sind die 4a,5- $H_2Fl_{red}$ -Derivate gegen  $O_2$  vollkommen stabil, können jedoch bei gleichzeitiger Photoaktivierung zu  $Fl_{ox}$  dealkyliert werden. Diese Reaktion hängt sowohl vom Grad der Aktivierung des 4a-Substituenten ab als auch von einer gleichzeitigen Substitution in Position N(5).



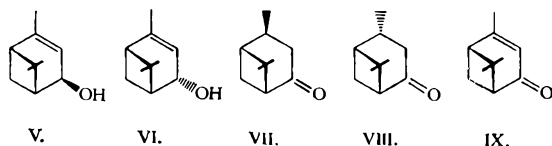
Im 1,5-Dihydroflavin bilden die Ebenen des «benzenoiden»- und des Pyrimidin-Teilkerns einen Winkel von etwa  $150^\circ$ . Das Einfrieren der Inversion an den chiralen Brückenkopfatomen erzeugt eine Diastereoisotopie der 5-ständigen Substituenten und ermöglicht die Messung der Inversionsbarriere durch NMR-Spektroskopie. Der gefundene Wert ( $\Delta G^\ddagger \approx 11$  kcal/Mol) ist nur geringfügig von der Art des N(5)-Substituenten abhängig und läßt den Schluß zu, daß diese Barriere vorwiegend durch den «antiaromatischen» Charakter des 1,5- $H_2Fl_{red}$  bedingt wird. Autoreferat

C. W. JEFFORD, S. M. EVANS, U. BURGER and W. WOJNAROWSKI (Département de Chimie Organique, Ecole de Chimie, Université de Genève), *The Stereochemistry of the Verbanols*

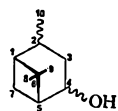
The stereochemistry has been unambiguously established for the four isomeric verbanols: (–)-neoisoverbanol (I), (–)-isoverbanol (II), (–)-verbanol (III) and (+)-neoverbanol (IV).



The assignments of configuration were made on the basis of their chemical relationships to the known *cis*- and *trans*-verbenols (V and VI), the *cis*- and *trans*-verbanones (VII and VIII) and verbenone (IX).



Reduction of the ketones VII and VIII with lithium trimethoxyaluminium hydride gave the alcohols I and IV, and as this reaction involves the approach of the reagent from the side remote from the *gem*-dimethyl group, the orientation of the C-4 hydroxy group in each case must be  $\beta$ . All the alcohols were readily oxidised to the corresponding verbanones (VII and VIII) depending on whether the configuration of the Me group at C-2, was  $\alpha$  or  $\beta$ . (–)-Isoverbanol (II) and (–)-verbanol (III) were obtained when *trans*-verbenol (VI) was reduced over 5% palladised charcoal in ethanol; hence the establishment of the configuration of the C-4 hydroxy-groups in these two alcohols. Hydrogenolysis of VI took place when palladised charcoal was used as the catalyst; this reaction is currently under investigation.



Such chemical information did not convey much idea about the three dimensional structures of these compounds. The "principle of minimum structural change" cannot be applied to such bicyclic systems.

The qualitative and quantitative data obtained from their n.m.r. spectra at 60 MHz and 100 MHz respectively, has made it possible to assign a conformation to each of the verbanols. Close proximity such as that between the C-4 hydroxy group (or the C-2 Me group), and the C-9 Me group results in a downfield shift in the C-9 Me resonance in the *cis* isomer relative to that in the *trans*. These facts are borne out for the verbanols.

In assessing the probable conformation or conformations for each of the verbanols, a first order analysis of the vicinal couplings due to the carbinol proton at C-4 was made. A comparison of these with the calculated *J* values obtained from the modified KARPLUS relation showed that they were in close agreement.

Summarized by the author

G.A.SINGY et A.BUCHS (Laboratoire de Spectrométrie de Masse de l'Université de Genève), *Etude en Spectrométrie de Masse de Cyclopentanes Polyhydroxylés\**

Le cyclopentane-triol-1,2/3 présente les fragmentations caractéristiques suivantes: perte d'une première molécule d' $\text{H}_2\text{O}$ , puis simultanément d'une deuxième molécule d' $\text{H}_2\text{O}$  et d'une molécule de CO. Les ions caractéristiques des alcools cycliques ( $m/e = 44$  et  $m/e = 57$ ) sont représentés avec une forte intensité ( $m/e = 57$  est le pic de base). Les spectres de triols-1,2/3 sélectivement deutériés (triol-1,2/3-1- $\text{D}_1$  et triol-1,2/3-3- $\text{D}_1$ ) montrent que la première déshydratation et la décarbonylation qui la suit ne font pas intervenir les hydrogènes portés par les  $\text{C}_1$  et  $\text{C}_3$ . Au contraire, la deuxième déshydratation fait intervenir ces hydrogènes (22% d'élimination d' $\text{HDO}$  dans les composés  $\text{D}_1$ ). La formation de l'ion  $m/e = 57$  fait intervenir la rupture de la liaison  $\text{C}_1-\text{C}_2$  (avec stabilisation de la charge sur l'oxygène porté par le  $\text{C}_1$ ), transfert d'un hydrogène de  $\text{C}_5$  à  $\text{C}_2$ , et finalement rupture de la liaison  $\text{C}_3-\text{C}_4$ .

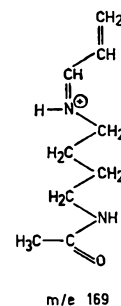
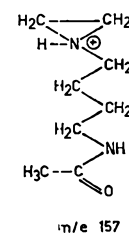
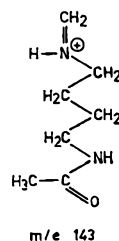
On retrouve dans les cyclopentanes-tétrols les fragmentations caractéristiques du cyclopentane-triol-1,2/3: déshydratations ( $\text{M}-\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{M}-2\text{H}_2\text{O}$ ), décarbonylations ( $\text{M}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}$ ;

$\text{M}-2\text{H}_2\text{O}-\text{CO}$ ), ions caractéristiques des alcools cycliques ( $m/e = 44$  et  $m/e = 57$ ), ions caractéristiques des composés polyhydroxylés ( $m/e = 60$  et  $m/e = 73$ ). Les spectres de masse des stéréoisomères sont tous ressemblants, mais il y a cependant des différences reproductibles dans l'intensité de quelques ions. A 12 eV, la première déshydratation est favorisée par le nombre d'OH *cis* voisins: réaction importante pour les tétrols 1,2,3,4/0 (4 OH *cis* voisins) et 1,2/3,4 (2 + 2 = 4 OH *cis* voisins), beaucoup plus faible pour le tétrol 1,3/2,4 (pas d'OH *cis* voisins). A 70 eV, le rapport des intensités des ions ( $m/e = 60$ ) / ( $m/e = 73$ ) est plus caractéristique, mais nous n'avons pu trouver dans ce cas de relation avec la position des OH.

Autoréférent

H. BOSSHARDT und M. HESSE (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Das massenspektrometrische Fragmentierungsverhalten polyfunktioneller Alkane: Spermidin\**<sup>1</sup>

Bei der Strukturaufklärung von Alkaloiden mit der Spermidin-Einheit als basischem Bestandteil hat sich die Massenspektrometrie als Analysenverfahren außerordentlich gut bewährt. Besonders große Aussagekraft besitzen die Spektren der entsprechenden N-Acetyl-Derivate, vgl.<sup>2</sup> Die Massenspektren dieser N-Acetyl-Derivate sind ebenso wie dasjenige von N, N', N''-Triacetylpermidin (1) charakterisiert durch die drei signifikanten Signale bei  $m/e$  143, 157 und 169. Den drei Ionen kommen die angegebenen Strukturen zu.



Zur Abklärung des Fragmentierungsmechanismus von 1 wurde 1,6,10-Triacetyl-1,6,10-triaza-pentadecan (2) als Modellsubstanz untersucht. Die Aussagen wurden möglich durch Vermessung einiger geeignet deuterierter Derivate von 2. Die erhaltenen Resultate lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die entsprechenden Ionen der genannten Massen werden auf zwei ( $m/e$  143), ein (157) bzw. zwei (169) voneinander unabhängigen Wegen gebildet. Bei der Genese dieser Ionen kann entweder ein Stickstoffatom unabhängig von den beiden anderen die Fragmentierung bewirken, oder aber es sind zwei oder alle drei Stickstoffatome daran beteiligt. In allen Fällen wird nur der 1,3-Diaminopropanteil gespalten. Für jeden Prozeßtyp wird im folgenden ein charakteristisches Beispiel angeführt.

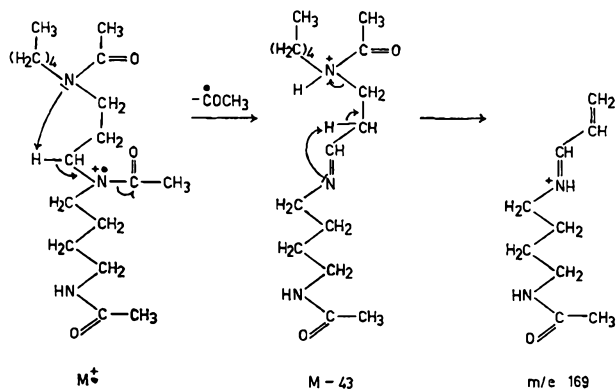
\* 17. Mitteilung über das massenspektrometrische Verhalten von Stickstoffverbindungen.

<sup>1</sup> H. BOSSHARDT, H. J. VEITH und M. HESSE, *Organic Mass Spectrometry*, 1972, im Druck.

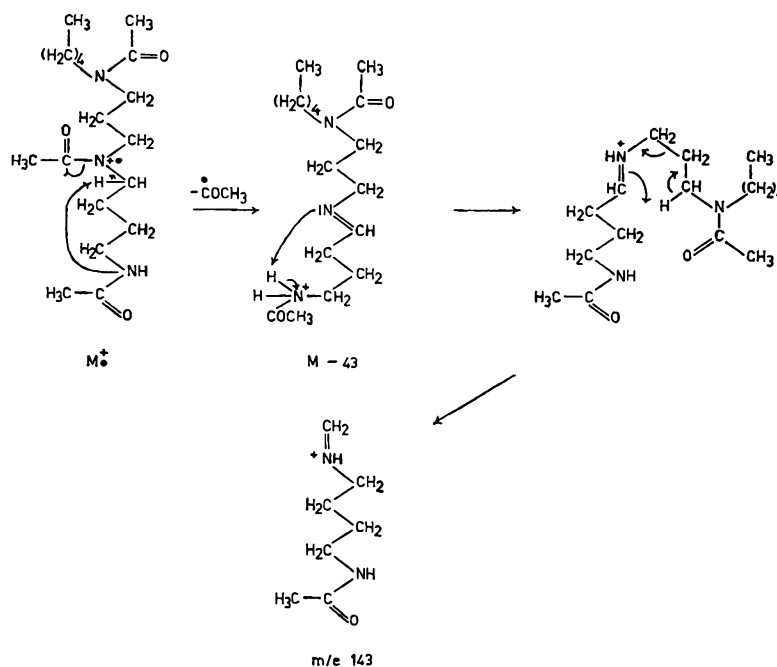
<sup>2</sup> H. J. VEITH, M. HESSE und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1355.

\* Le travail complet sera publié dans *Helv. Chim. Acta*.

1. Bei der Bildung eines Ions der Masse 143 erfolgt die  $\alpha$ -Spaltung zum N(6) zwischen den Atomen 7 und 8 mit anschließender Keteneeliminierung. Diese Reaktion läuft also unabhängig vom Vorhandensein der anderen beiden N-Atome ab.
2. Auf eine Wechselwirkung zweier Stickstoffatome ist die Bildung eines Ions der Masse 169 zurückzuführen. Aus dem Molekularion wird zunächst die am N(6) haftende Acetylgruppe abgespalten<sup>3</sup>, wobei das N(10) beteiligt ist. Aus dem entstandenen Ion wird das nun ladungstragende N(10) im Zuge einer Ladungstransferreaktion entfernt und  $m/e$  169 gebildet.



3. Alle drei Stickstoffatome schließlich sind bei der Bildung des zweiten Ions der Masse 143 beteiligt, wie durch das nebenstehende Schema veranschaulicht wird.



Diese Untersuchungen zeigen, daß bei massenspektrometrischen Fragmentierungen funktionalisierter Alkane ein, zwei oder alle vorhandenen funktionellen Gruppen miteinander in Wechselwirkung treten können. Es ist sehr wahrscheinlich, daß als funktionelle Gruppen bei derartigen Prozessen nicht nur Aminderivate in Frage kommen.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.

<sup>3</sup> H. J. VEITH, A. GUGGISBERG und M. HESSE, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 653.

Autoreferat

P. TISSOT et R. MONNIER (Laboratoire de Chimie et Electrochimie Appliquées, Université de Genève), *L'électrolyse de Kolbe en milieu de carboxylates fondus*

L'étude de la synthèse électrochimique de KOLBE, soit du point de vue mécanismes soit du point de vue préparatif, est souvent limitée par de nombreuses réactions des corps formés à l'anode avec le solvant. C'est pour éviter ces réactions que nous avons étudié cette électrolyse en l'absence du solvant, c'est-à-dire dans des carboxylates fondus.

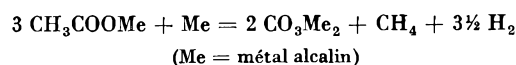
La difficulté principale réside dans le fait que la stabilité thermique de ces sels fondus est très limitée. Cependant, en utilisant des sels très purs, en particulier sans trace de composés basiques, d'eau et de cations de métaux lourds, il est possible d'obtenir des fusions stables en atmosphère inerte.

Nous avons ainsi préparé et utilisé les électrolytes suivants:

|                                             |                  |       |
|---------------------------------------------|------------------|-------|
| eutectique AcK/AcNa + 5% Ac <sub>2</sub> Zn | <i>T</i> travail | 240°C |
| eutectique AcNa/Ac <sub>2</sub> Pb          |                  | 190°C |
| eutectique AcK/Ac <sub>2</sub> Zn           |                  | 155°C |

(Ac = CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)

Nous avons toujours travaillé en présence d'un cation autre que les alcalins, afin d'éviter la réaction du métal formé à la cathode sur les acétates selon la réaction



Nous avons opéré dans une cellule en verre Pyrex en U, sans diaphragme. Les deux compartiments étaient balayés par un

courant d'hélium sec. La cathode était en fer, l'anode en Pt, en Au ou en C. La surface des électrodes était de 2 cm<sup>2</sup>.

Nous avons mesuré le potentiel de l'anode par rapport à une électrode constituée par une tige de plomb ou de zinc purs suivant les cas, plongée dans le bain.

Nous avons analysé les gaz anodiques par chromatographie en phase gazeuse, avec une colonne de gel de silice.

Nous pouvons tirer les conclusions suivantes de cette étude:

- la température joue un rôle très important. En effet, pour des températures supérieures à 155°C, nous observons des produits de décomposition (CO, H<sub>2</sub>, excès de CO<sub>2</sub>). A 155°C,

nous observons la présence de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{CH}_4$ . Si nous considérons que  $\text{CH}_4$  provient de l'hydrogénation des radicaux  $\text{CH}_3\cdot$  qui sont ainsi soustraits à la réaction de dimérisation en  $\text{C}_2\text{H}_6$ , nous avons un rapport  $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6 = 2$  qui correspond à la théorie.

- La densité de courant anodique est également un facteur important. Nous observons une densité de courant critique (environ  $5 \text{ mA/cm}^2$ ) au-dessous de laquelle il ne se forme pas de  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Nous pensons que les mécanismes proposés pour l'électrolyse en milieu acétique anhydre sont les mêmes dans notre cas. Aux densités de courant supérieures à  $150 \text{ mA/cm}^2$ , nous observons une décomposition due à l'échauffement au voisinage de l'anode.
- La nature de l'anode ne semble pas jouer un rôle important.

Auteuréfé

M.-A. STEINFELS und A. S. DREIDING (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Zur Reaktionsweise von Enaminen mit Cyclopropanen* (kein Manuskript eingegangen).

F. NÄF (Firmenich & Cie, Genève), *Stereospezifische Olefinsynthese via Lithium-vinylcuprate*<sup>1,2</sup>

Aufbauend auf der bekannten Chemie der Lithium-organo-cuprate<sup>3</sup> wurde erstmals gezeigt, daß beim Knüpfen von C—C-Bindungen via Lithium-vinylcuprate die Geometrie an der Doppelbindung vollständig erhalten bleibt. So reagieren *cis*- bzw. *trans*-Lithium-di-(1-alkenyl)-cuprate mit Alkylhalogeniden stereospezifisch zu *cis*- bzw. *trans*-Alkenen. Ebenfalls stereospezifisch verläuft die 1,4-Addition von *cis*- bzw. *trans*-Lithium-di-(1-alkenyl)-cupraten an  $\alpha$ ,  $\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen zu *cis*- bzw. *trans*- $\nu$ ,  $\delta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen.

Diese neuartige Olefinsynthese ist den meisten klassischen Methoden in bezug auf sterische Reinheit der Produkte und Einfachheit der Ausführung überlegen.

<sup>1</sup> F. NÄF und P. DEGEN, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1939.

<sup>2</sup> F. NÄF, P. DEGEN und G. OHLOFF, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) in Vorbereitung.

<sup>3</sup> Vgl. z. B. a) G. M. WHITESIDES, W. F. FISCHER jr., J. S. FILIPPO jr., R. W. BASHE und H. O. HOUSE, *J. Amer. Chem. Soc.* 91 (1969) 4871; E. J. COREY und G. H. POSNER, *ibid.* 89 (1967) 3911, 90 (1968) 5615. b) H. O. HOUSE und W. F. FISCHER jr., *J. Org. Chem.* 34 (1969) 3615.

Auteuréferat

B. BAUMANN, M. REY und A. S. DREIDING (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Hexamethyl-2-oxabicyclo 3.2.0 hepta-3,6-dien* (kein Manuskript eingegangen).

J. SCHREIBER (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Ein Beispiel zur Anwendung der schnellen Flüssigchromatographie in der organischen Synthese* (als Kurze Mitteilung auf Seite 405 veröffentlicht).

### Gruppe C

N. BAUMANN (CIBA-GEIGY Photochemie AG, Forschungsabteilung, Sektion Organische Chemie, Fribourg), *Photofragmentierung aus höher angeregten Singulett-Niveaus?*

Die photochemische Untersuchung an einer Reihe von Diazodiketonen zeigte, daß die Quantenausbeuten der Fragmentierung in Ketocarbone und Stickstoff von der Energie des aktinischen Lichtes abhängen. Die niedrigsten Werte wurden im Bereich des  $n\pi^*$ -Überganges ( $\lambda_{\text{max}}$  365 nm) und die höchsten im Bereich des  $\pi\pi^*$ -Überganges ( $\lambda_{\text{max}}$  250 nm) gemessen. Es zeigte sich, daß die Quantenausbeuten der Photofragmen-

tierung nicht vom gewählten Lösungsmittel, der Substratkonzentration und der Anwesenheit von Triplettlöschern ( $\text{O}_2$ , Piperiden) abhängen. Andererseits läßt sich die Reaktion durch Triplett-Sensibilisatoren (z. B. Benzophenon) sensibilisieren. Die Produktbalance entspricht dabei derjenigen der direkten Bestrahlung.

Diese Befunde können mit der Annahme eines reaktiven höheren Singulets erklärt werden. Die Geschwindigkeit der Fragmentierung aus diesem Niveau heraus muß somit größer sein als diejenige der internen Rückkehr nach  $S_1$  (Energiedifferenz der beiden Absorptionsbanden etwa 35 kcal/Mol). Ebenso muß die Geschwindigkeit der Fragmentierung aus dem  $S_1$ -Niveau wesentlich größer als diejenige der Spin-Umkehr in das Triplett sein.

Die Tatsache, daß eine kontinuierliche Veränderung der Quantenausbeuten im Bereich des Anregungsspektrums der Diazodiketone stattfindet, weist jedoch eher auf die Anwesenheit einer zusätzlichen Energieschranke im angeregten Molekül hin<sup>1</sup>. Die Annahme, daß die Reaktion nur aus einem Niveau einer gegebenen Multiplizität heraus erfolgt, jedoch in diesem eine zusätzliche Aktivierungsenergie zum erfolgreichen Ablauf benötigt wird, findet ihre Bestätigung in der Tatsache, daß sämtliche Verbindungen bei tiefen Temperaturen phosphoreszieren, jedoch bei Raumtemperatur durch Triplettlöscher nicht beeinflusst werden.

Die gesamte Arbeit wird zu einem späteren Zeitpunkt in *Helv. Chim. Acta* veröffentlicht.

<sup>1</sup> J. MICHL, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 523. J. MICHL, *VI<sup>e</sup> conférence internationale de Photochimie, Bordeaux*.

Auteuréferat

P. CHEVREUX, DANIELE TROSSET et H. WYLER (Institut de Chimie organique, Université de Lausanne), *Photooxydation des dihydropyridines par l'oxygène moléculaire*

Il est bien connu que les dihydropyridines-1,4 préparées selon la méthode de HANTZSCH s'oxydent facilement en pyridines correspondantes, ceci pouvant déjà s'effectuer à l'air. Nous avons constaté dans le cas de ces dihydropyridines, non substituées en C-4, que l'oxydation par l'oxygène moléculaire est lente à l'obscurité ou à la lumière d'une lampe à incandescence; elle est légèrement accélérée par la lumière UV, et devient très rapide en présence d'un sensibilisateur, tel que le bleu de méthylène. Par oxydation photosensibilisée effectuée dans le méthanol à  $-60^\circ\text{C}$  sur la dicyano-3,5 diméthyle-2,6 dihydropyridine-1,4, il se forme d'abord le composé hydroperoxy-2 dihydropyridine-1,2 correspondant (mis en évidence par spectroscopie RMN). Celui-ci se transforme rapidement à température ambiante en la pyridine correspondante par élimination de  $\text{HOOH}$ . La formation d'un tel intermédiaire serait en accord avec un mécanisme faisant intervenir l'oxygène singulet, semblable au mécanisme admis dans le cas de l'oxydation photosensibilisée d'un système allylique.

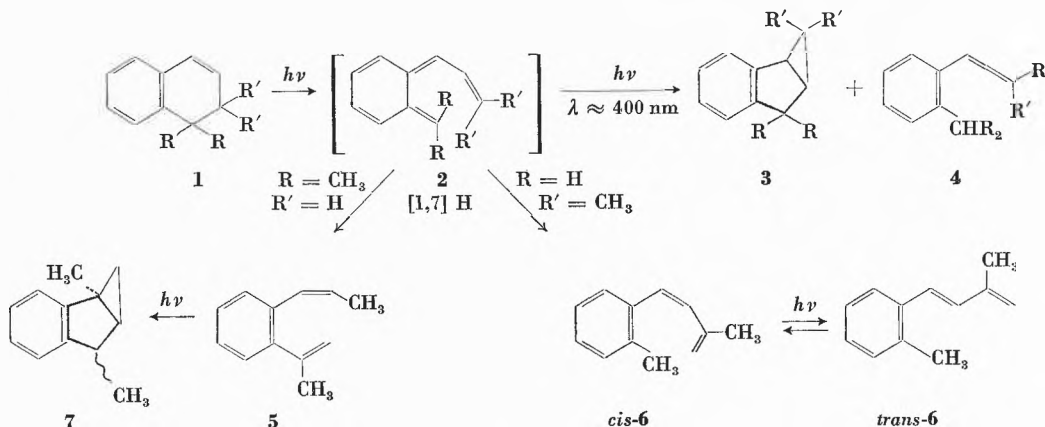
Une oxydation analogue des dihydropyridines monosubstituées en C-4 par des groupes méthyle ou cyclohexényle est par contre considérablement ralentie; cet effet se manifeste davantage dans le cas des dérivés diéthoxycarbonyl-3,5 que dans le cas de composés dicyano-3,5, ceci découlant évidemment d'un encombrement stérique plus important du groupe ester. Une exception a été observée dans le cas de la cyclohexényle-4 diéthoxycarbonyl-3,5 diméthyle-2,6 dihydropyridine-1,4: ce composé, dans les conditions d'oxygénation photosensibilisée précitées, subit une élimination du groupe cyclohexényle en donnant la pyridine correspondante (sans le groupe en C-4).

Pour expliquer cette élimination, qui a lieu également dans l'acool isopropylique, une voie alternative passant par l'intermédiaire d'un peroxyde est prise en considération.

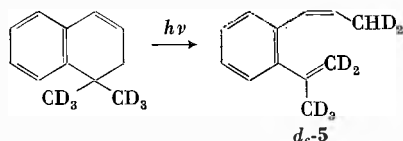
Auteuréfé

L. ULRICH und H. HEIMGARTNER (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Zur Photochemie alkylsubstituierter 1,2-Dihydronaphthaline*<sup>1</sup>

1,2-Dihydronaphthaline **1**, die als Benzocyclohexa-1,3-diene betrachtet werden können, gehen wie die Cyclohexa-1,3-diene photochemische Ringöffnungsreaktionen ein, die in diesem Fall zu *o*-Chinodimethanen **2** führen<sup>2,3</sup>. Bei Anwesenheit von *cis*-ständigen Alkylsubstituenten im *o*-Chinodimethanzwischenprodukt **2** sollten [1,7]-sigmatropische H-Verschiebungen möglich sein.

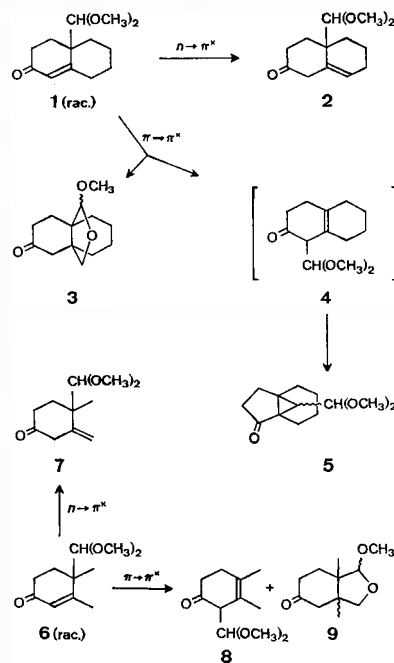


Bestrahlung von 1,1-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**1**; R = CH<sub>3</sub>, R' = H) in etwa 10<sup>-2</sup> M Hexanlösung mit einer Niederdrucklampe ergibt nach 28 Min. (50% Umsetzung) in 31% Ausbeute 1-*cis*-Propenyl-2-isopropenylbenzol (**5**). Dieses ist unter den Bestrahlungsbedingungen jedoch nicht stabil<sup>4</sup>. Nach 2 stündigem Bestrahlen (95% Umsetzung) werden 42% *exo*- und *endo*-1,4-Dimethylbenzobicyclo[3,1,0]hex-2-en (**7**) isoliert. **5** wird über eine [1,7]-sigmatropische H-Verschiebung gebildet, wie die D-Verteilung in *d*<sub>6</sub>-**5**, das aus einer Bestrahlung von 1,1-Di-*d*<sub>3</sub>-methyl-1,2-dihydronaphthalin erhalten wurde, beweist.



2,2-Dimethyl-1,2-dihydronaphthalin (**1**; R = H, R' = CH<sub>3</sub>) liefert unter den gleichen Bedingungen nach 2 Std. ( $\tau_{1/2} \approx 10$  Min.) in 70% Ausbeute ein Gemisch von 2-*cis*- und 2-*trans*-(3'-Methylbuta-1',3'-dienyl)-toluol (**6**). Gas-chromatographisch konnte gezeigt werden, daß *cis*-**6** das Primärprodukt ist, das in der Folge eine photochemische *cis/trans*-Isomerisierung erleidet.

Analog verhalten sich 1-Methyl- und 1-Äthyl-1,2-dihydronaphthalin beim Bestrahlen mit einer Niederdrucklampe; die Ausbeuten an monomerem Material übersteigen jedoch 10% nicht. Einen ganz anderen Verlauf nimmt die Bestrahlung mit einem Hochdruckbrenner. Als Hauptprodukte werden jetzt das Zyklisierungsprodukt **3** des *o*-Chinodimethans<sup>5</sup> und das durch eine photochemische [1,5]-H-Verschiebung gebildete 2-Alkylallylbenzol **4** isoliert.



J. GLOOR und K. SCHAFFNER (Laboratorium für organische Chemie der ETH Zürich<sup>1</sup>), *Die Photochemie von 10-Formyl-Δ<sup>1,9</sup>-octalon-(2)-dimethylacetal: ein neuartiger Zugang zu Oxa-propellanen*

Die selektive *n* →  $\pi^*$ -Anregung der konjugierten Cyclohexenone **1** und **6** in apolaren Lösungsmitteln resultierte, in Analogie zu früher beschriebenen Ergebnissen mit ähnlichen Systemen<sup>2</sup>, in Doppelbindungsverschiebungen zu den  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketonen **2** und **7**.  $\pi$  →  $\pi^*$ -Anregung mit 2537 Å-Licht

führte zu zusätzlichen Isomerisierungen durch eine intramolekulare Abstraktion eines Methoxylwasserstoffs durch den Carbonylsauerstoff (**1** → **3**, **6** → **9**) bzw. der 1,3-Verschiebung des Dimethoxymethyl-Substituenten (**1** → **4**, **6** → **8**). Das Oxa-propellan-Derivat **3** ließ sich präparativ in einer Reinausbeute von 40% gewinnen. Das Produkt **4** konnte bisher nur in Form der Verbindung **5** gefaßt werden, die offenbar das Resultat einer nachträglichen Photoisomerisierung von **4** darstellt. Die Reaktionen **1** → **3** + **4** und **6** → **8** + **9**, welche durch Einstrahlung in der längerwelligen *n* →  $\pi^*$ -Absorptionsbande *nicht* ein-

<sup>1</sup> H. HEIMGARTNER, L. ULRICH, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2313.

<sup>2</sup> R. C. COOKSON, S. M. DE B. COSTA und J. HUDEC, *Chem. Commun.* 1969, 1272.

<sup>3</sup> K. SALISBURY, *Tetrahedron Letters* 1971, 737.

<sup>4</sup> L. ULRICH, H.-J. HANSEN und H. SCHMID, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1323; J. MEINWALD und D. A. SEELEY, *Tetrahedron Letters* 1970, 3739, 3743.

<sup>5</sup> H. KLEINHUIS, R. L. C. WIJTING und E. HAVINGA, *ibid.* 1971, 255.

Autoreferat

<sup>1</sup> Neue Adresse: Département de Chimie Organique, Université de Genève, 30, quai de l'Ecole-de-Médecine, 1211 Genève 4.

<sup>2</sup> D. BELLUS, D. R. KEARNS und K. SCHAFFNER, *Helv. Chim. Acta* 52 (1959) 971.

treten, stellen neue Beispiele von spezifisch  $\pi \rightarrow \pi^*$ -induzierten Umwandlungen konjugierter Ketone dar.

Eine ausführlichere Beschreibung eines Teils dieser Resultate wird gleichzeitig in den *Helv. Chim. Acta* veröffentlicht<sup>3</sup>.

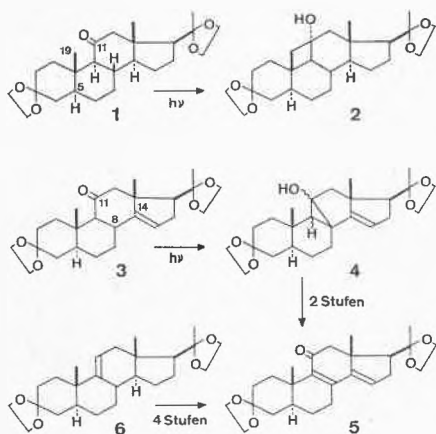
<sup>3</sup> J. GLOOR, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 1864.

Autoreferat

A. BRUYLANTS (Laboratoire de Chimie Générale et Organique de Louvain), *Photochlorination of small ring hydrocarbons* (kein Manuskript eingegangen).

P. GULL, H. WEHRLI und O. JEGER (Laboratorium für organische Chemie der ETH Zürich), *Photoisomerisierung von 3,20-Diäthylendioxy-11-oxo- $\Delta^{14}$ -5 $\alpha$ -pregnen*

Im Gegensatz zu 11-Oxo-14 $\alpha$ -Steroiden (vgl. z. B. 1), die bei der UV-Bestrahlung unter dominierendem Angriff an der angulären Methylgruppe C-19 in 11,19-Cycloderivate (vgl. z. B. 2) übergehen<sup>1</sup>, wird das 11-Oxo- $\Delta^{14}$ -pregnen 3 photochemisch in hoher Ausbeute zum 3,20-Diäthylendioxy-11 $\zeta$ -hydroxy-8,11-cyclo- $\Delta^{14}$ -5 $\alpha$ ,9 $\zeta$ -pregnen (4) isomerisiert<sup>2</sup>. Die Struktur von 4 ergibt sich aus spektroskopischen Daten, aus einer basenkatalysierten Rückführung in 3 und einem Abbau zum Dienon 5. Zu Vergleichszwecken wurde 5 auch, ausgehend vom  $\Delta^9$  (11)-Steroid 6<sup>3</sup>, in einer vierstufigen Reaktionsfolge bereitet.



<sup>1</sup> H. WEHRLI, M. S. HELLER, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 2162; M. S. HELLER, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 1261; J. IRIARTE, K. SCHAFFNER und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1599; E. ALTENBURGER, H. WEHRLI und K. SCHAFFNER, *Helv. Chim. Acta* 48 (1965) 704; R. IMHOF, W. GRAF, H. WEHRLI und K. SCHAFFNER, *Chem. Comm.* 1969, 852.

<sup>2</sup> P. GULL, H. WEHRLI und O. JEGER, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971), im Druck.

<sup>3</sup> M. NUSSIM und F. SONDHEIMER, *Chem. & Ind.* 1960, 400.

Autoreferat

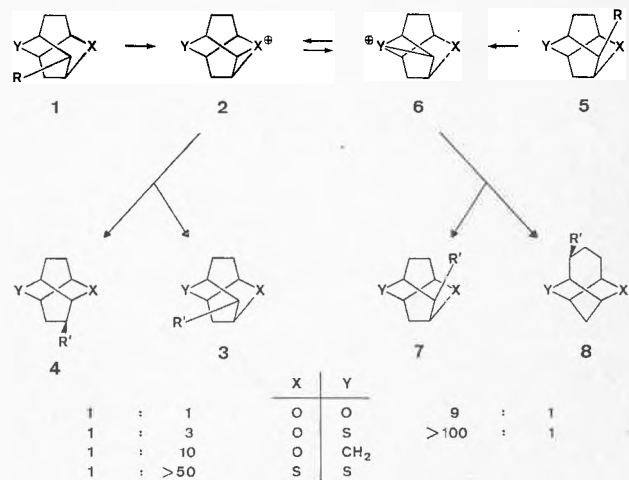
W. OPPOLZER (Sandoz AG, Basel), *Über die Photoisomerisierung von o-substituierten Benzaldehyden* (kein Manuskript eingegangen).

E. SALADIN und R. SCHEFFOLD (Universität Freiburg), *Neue Methoden der organisch-chemischen Synthese: Darstellung von Alkylhalogeniden mit Hilfe von Carbodiimidiumhalogeniden* (kein Manuskript eingegangen).

U. MICHEL und R. SCHEFFOLD (Universität Freiburg), *Neue Methoden der organisch-chemischen Synthese: Darstellung von Cyclopropan-Derivaten mit Hilfe von Quecksilbercarbenoiden* (kein Manuskript eingegangen).

N. WIGGER, K. WICKER, W. ZWAHLEN und C. GANTER (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Molekulare Umlagerungen in der Heterotricyclodecan-Reihe*

Molekulare Umlagerungen unter Beteiligung einer Nachbargruppe (X oder Y) wurden an Heterotricyclodecanen der Typen Isotwistan (1 und 3 sowie 5 und 7), Twistan (4) und Homotwistbrendan (8) durchgeführt (vgl. 1). Im speziellen untersuchte man die Reaktionen von Halogeniden (Abgangsgruppe R = J, Cl, Br) mit Silberacetat und Silbertosylat ( $\rightarrow$  R' = OAc, OTs) sowie die LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion von Tosylaten ( $\rightarrow$  R' = H). Umsetzungen, ausgehend von einem Isotwistan, bei welchem X und R in stereoelektronisch günstiger Anordnung für eine Nachbargruppenbeteiligung stehen (vgl. 1), verlaufen über ein Onium-ion des Typus 2. Angriff eines externen Nukleophils führt zu Isotwistan 3 und Twistan 4. Andererseits erhält man aus einem Isotwistan des Typus 5 (Beteiligung der Nachbargruppe Y) über ein Onium-ion 6, ein Isotwistan 7 und Homotwistbrendan 8. Die Verhältnisse der gebildeten Produkte variieren mit der Art von X bzw. Y.



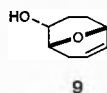
Das Auftreten intermediärer Onium-ionen wurde u. a. durch folgendes Ergebnis bestätigt: LiAlH<sub>4</sub>-Behandlung von Oxa-thia-isotwistan-tosylat (1: X = O, Y = S, R = OTs) sowie des entsprechenden Twistan-tosylats (3: X = O, Y = S, R' = OTs) führt zur gleichen Produktenverteilung (3:1) von unsubstituiertem Hetero-isotwistan 3 und -twistan 4 (X = O, Y = S, R' = H).

Bisher wurde gefunden, daß im Falle von X = Y = O der Übergang des Onium-ions 6 in 2 (nicht aber in umgekehrter Richtung) eine Konkurrenzreaktion zum Angriff eines externen Nukleophils bildet. Bei der Umsetzung des Isotwistan-jodids 5 (R = J) mit Silberacetat entstehen neben 90% direkter Folgeprodukte (7 und 8: R' = OAc) des primär gebildeten Oxonium-ions 6 noch zu 10% auch Folgeprodukte (3 und 4: R' = OAc) des Oxonium-ions 2, und zwar im gleichen Verhältnis (1:1) wie bei der ausschließlichen Entstehung dieser Verbindungen, ausgehend vom epimeren Isotwistanjodid 1 (R = J).

Tricyclodecane der hier besprochenen Typen stellen chirale Verbindungen dar. Auf einfache Weise konnte aus dem ungesättigten bityklischen Alkohol 9, welcher in die Enantiomeren aufgetrennt wurde, optisch aktives 2,7-Dioxa-isotwistan (3:

<sup>1</sup> C. GANTER, K. WICKER und N. WIGGER, *Chimia* 24 (1970) 27; C. GANTER und K. WICKER, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 1693.

$X = Y = O$ ,  $R' = H$ ;  $[\alpha]_D = 23^\circ$ ) und 2,7-Dioxa-twistan (4:  $X = Y = O$ ,  $R' = H$ ;  $[\alpha]_D = 217^{(2)}$ ) dargestellt werden<sup>3</sup>.



Die Bestimmung der absoluten Konfiguration ist Gegenstand weiterer Arbeiten.

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

<sup>2</sup> Vgl. rein carbozyklisches Twistan (4:  $X = Y = CH_2$ ,  $R' = H$ ):  $[\alpha]_D = +434^\circ$  (M. TICHÝ und J. SICHER, *Tetrahedron Letters* 1969, 4609;  $[\alpha]_D = +414^\circ$  (K. ADACHI, K. NAEMURA und M. NAKAZAKI, *Tetrahedron Letters* 1968, 5467).

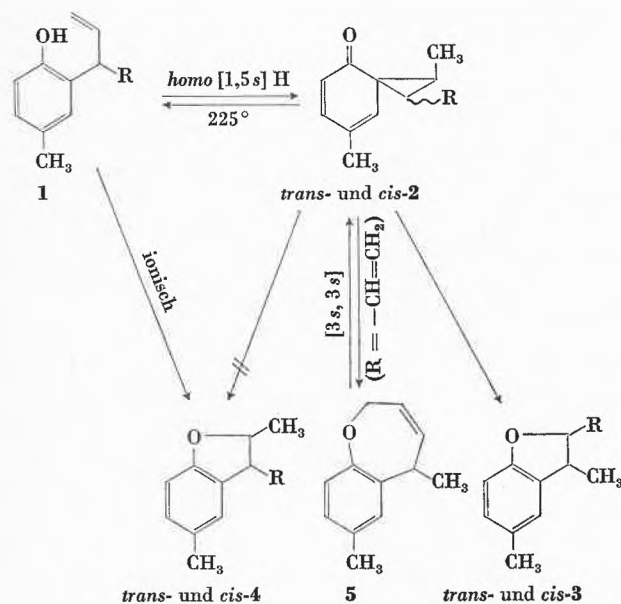
<sup>3</sup> H. TOBLER, Diplomarbeit ETH Zürich 1970.

Autoreferat

R. KEESE und E. P. KREBS (Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich), *Die Bredtsche Regel und die Bisdehalogenierung von 1,2-Dihalogenbornanen* (kein Manuskript eingegangen).

E. SCHMID (Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich), *Eine neue thermische o-Allylphenol-Cumaran-Umlagerung*

Beim Erhitzen der 2-(1'-Aryllallyl)- und der 2-(1'-Vinylallyl)-phenole **1** in der 10fachen Volumenmenge N,N-Diäthylanilin auf 200 bis 225° während 37 bis 69 Std. entstehen in ausgezeichneten Ausbeuten die *trans*-Cumarane **3**. *Cis*-**3** wie auch die invers substituierten Cumarane **4** treten dabei nur in sehr geringen Mengen auf (2% bzw. 1%). Aus **1a** ( $R = \text{Vinyl}$ ) entsteht neben den Cumaranen noch 5,7-Dimethyl-2,5-dihydro-(1-benzoxepin) (**5**). Das Dihydrooxepin **5** ist unter den Umlagerungsbedingungen thermisch nicht stabil und geht in langsamer Reaktion (verglichen mit der Umlagerung von **1a**) in ein etwa 3 : 1-Gemisch von *trans*- und *cis*-**3** über.

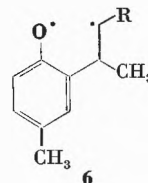


**1a**  $R = -CH=CH_2$

**1b**  $R = -C_6H_4R' (p)$   
 $R' = H, CH_3, OCH_3$   
 $Br, CN$

Die stereochemische Zuordnung der *trans*- und *cis*-Cumarane wurde aufgrund von NOE-Messungen vorgenommen.

Die aus **1** in einer raschen und reversiblen (im Vergleich zur Folgereaktion) [1,5s]-homosigmatropischen Wasserstoffverschiebung entstehenden Spirodienone *trans*- und *cis*-**2** können durch homolytische Spaltung des Dreiringes in ein Biradikal **6** übergehen.



**6** reagiert in irreversibler Reaktion durch Radikalrekombination zu *trans*- und *cis*-**3** ( $\frac{\text{trans-3}}{\text{cis-3}} > 25$ ). Die geringe Beeinflussbarkeit der Umlagerungsgeschwindigkeit von Phenol **1b** ( $R = -C_6H_4-R' [p]$ ) bei Variation des Substituenten  $R'$  steht mit einem radikalischen Mechanismus im Einklang. **1b** ( $R' = OCH_3$ ) reagiert etwa 12mal rascher zu *trans*- und *cis*-**3** als das entsprechend unsubstituierte Phenol ( $R' = H$ ). *Trans*- und *cis*-**4**, die bei der thermischen Umlagerung von **1b** neben *trans*- und *cis*-**3** auftreten (1 bis 2%), könnten im Prinzip ebenfalls über die Spirodienone *trans*- und *cis*-**2** gebildet werden. Bei homolytischer Spaltung der C-1/C-8-Bindung in **2** sollten aber, da die Benzylresonanzenergie von etwa 12 kcal/Mol fehlt, weniger als 0,01% *trans*- und *cis*-**4** auftreten, so daß dieser Bildungsweg sehr unwahrscheinlich ist. Es ist daher eher anzunehmen, daß *trans*- und *cis*-**4** auf ionischem Weg über eine intra- oder intermolekulare Protonierung der Allyldoppelbindung gebildet werden. Das Dihydrooxepin **5** entsteht bei der Umlagerung von **1a** aus *cis*-**2** durch eine [3s, 3s]-sigmatropische Umlagerung.

Interessanterweise entstehen bei der säurekatalysierten Zyklisierung von **1b** mit Bromwasserstoffsäure in Eisessig neben den erwarteten 3-Aryl-2,5-dimethyl-cumaranen **4** auch 2-Aryl-3,5-dimethyl-cumarane **3** und 2-Aryl-2,5-dimethyl-cumarane, Produkte, die nur durch Ausbildung von Phenonimionen erklärbar sind.

Eine ausführliche Publikation wird in den *Helv. Chim. Acta* erscheinen.

Autoreferat

H. PRINZBACH und H. D. MARTIN (Universität Freiburg im Breisgau), *Intramolekulare Cycloadditionen eines intermediären Trimethylendiradikals* (wird als Kurze Mitteilung im Januarheft 1972 der *Chimia* veröffentlicht).

P. SKRABAL (Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich), *Über die Stereochemie einer Ringöffnung von 6-Komplexen* (kein Manuskript eingegangen).

U. BURGER und C. W. JEFFORD (Université de Genève), *Gruppenübertragungen auf Azodicarbonsäure-diester* (kein Manuskript eingegangen).

M. SCHELLENBERG (CIBA-GEIGY Photochemie AG, Fribourg), *Zum Mechanismus der reduktiven Spaltung von Azoverbindungen in saurer Lösung* (kein Manuskript eingegangen).

P. MÜLLER und B. SIEGFRIED (Université de Genève), *Nukleophile Substitution in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln* (in *Helv. Chim. Acta* 54 veröffentlicht).



## Chemisches Kolloquium der Universität Zürich

2. November 1971

Prof. Dr. H. SCHMALZRIED (Institut für Theoretische Hüttenkunde der Technischen Universität Clausthal), *Fortschritte in der quantitativen Behandlung von Festkörperreaktionen*

Mit Hilfe einer neuen thermogravimetrischen Technik wurde die Kinetik von Spinell- und Silicatbildungsreaktionen studiert. Es ergibt sich in allen Fällen zunächst ein lineares Reaktionsgesetz in Analogie zu vielen Zundervorgängen. Die Deutung des Mechanismus der zugehörigen geschwindigkeitsbestimmenden Phasengrenzreaktion ist heute noch nicht gesichert; es werden zumindest bei Spinellen Versetzungsbewegungen an der Phasengrenze fest/fest vermutet.

Das im weiteren Verlauf der Reaktion gefundene parabolische Reaktionsgesetz kann für die Spinellbildung quantitativ durch entgegengesetzte Kationendiffusion im Reaktionsprodukt gedeutet werden. Für die Bildung einfacher Orthosilicate

liegen die Dinge komplizierter, da hier auf Grund unabhängig durchgeführter Diffusionsmessungen gefunden wurde, daß die Beweglichkeiten von Siliciumionen und Sauerstoffionen in dieselbe Größenordnung fallen und erstaunlich hoch liegen [ $D_{\text{Si}}(\text{Zn}_2\text{SiO}_4) \simeq 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$  (1300°C);  $D_{\text{O}}(\text{Co}_2\text{SiO}_4) \simeq 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$  (1300°C)]. Diffusionsmessungen in Gläsern scheinen jedoch dieses Verhalten der Bestandteile der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder zu bestätigen.

Zuletzt wird noch über Pulverreaktionen von  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CoO}$  usw. mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern bestimmter Kugelgröße berichtet. Der Umsatz zu Spinellen folgt bis 100% streng der Carterschen Gleichung<sup>1</sup> und bestätigt, daß Gastransport (oder unter Umständen Oberflächendiffusion) für ein ausreichendes Angebot des Reaktanten mit dem höheren Dampfdruck über die gesamte Oberfläche des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulvers sorgt, so daß es nicht mehr auf idealen Kontakt zwischen den Reaktanten ankommt. Diese Überlegungen können verallgemeinert werden.

<sup>1</sup> R. E. CARTER, *J. Chem. Physics* 34 (1961) 2010.

Autoreferat

## Chronik

### Ehrungen

**Marcel-Benoist-Preis.** Der Marcel-Benoist-Preis für das Jahr 1970 wurde Prof. Dr. CHARLES WEISSMANN, Ordinarius für Molekularbiologie chemisch-genetischer Richtung an der Universität Zürich, verliehen in Würdigung seiner bedeutenden Arbeiten über den molekularen Mechanismus der Virusreproduktion und des sich daraus anbahnenden Verständnisses der Infektion.

**Hartmann-Müller-Preis.** Im Namen der Medizinischen Fakultät der Universität Zürich wurde der Hartmann-Müller-Preis Prof. Dr. MANFRED EIGEN, Direktor des Max-Planck-Instituts für Biophysikalische Chemie in Göttingen, Nobelpreisträger für Chemie 1967, verliehen. Der mit 5000 Franken dotierte Preis wurde zum drittenmal vergeben. Gestiftet wurde er vor zehn Jahren vom Zürcher Textil-Industriellen HARTMANN MÜLLER und wird an Persönlichkeiten vergeben, die durch wissenschaftliche Leistungen besonders hervorgetreten und in der Lage sind, Studenten und Dozenten der Medizinischen Fakultät neue Erkenntnisse zu vermitteln. Professor EIGEN hielt anlässlich der Preisverleihung eine Vorlesung über «Darwin und die Moleküle», in der er seine Theorie der Selbstorganisation der Materie und der Evolution der Makromoleküle skizzierte.

**Goldene Voigtländer-Medaille.** Die Wiener Photographische Gesellschaft verlieh Prof. Dr. JOHN EGGERT, emeritierter Ordinarius für Photographie der ETH Zürich, die Goldene Voigtländer-Medaille.

**Ehrenpromotion der Universität Bern.** Die philosophisch-naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Bern verlieh anlässlich des Dies Academicus am 4. Dezember Prof. Dr. GEROLD SCHWARZENBACH, Ordinarius für Anorganische Chemie der ETH Zürich, die Würde eines Ehrendoktors mit folgender Laudatio: «Dem Mitbegründer der messenden Koordinationschemie, der mit seinem Werk zahlreiche Disziplinen der Naturwissenschaften gefördert hat»

**Ehrenpromotion der ETH Zürich.** Anlässlich des ETH-Tages 1971 verlieh die Abteilung für Pharmazie der ETH Zürich Prof. Dr. ROBERT HEGNAUER, Ordinarius für Pharmakognosie an der Universität Leiden (Niederlande), die Würde eines Doktors der Naturwissenschaften ehrenhalber, in Anerkennung seiner für die Pharmakognosie, Phytochemie und Systematik bedeutenden Untersuchungen von verschiedenen Stoffgruppen des Pflanzenreiches sowie in Würdigung seines umfassenden Werkes *Chemotaxonomie der Pflanzen*.

Prof. Dr. ERNST STEINEGGER, Ordinarius für Pharmakognosie und Phytochemie an der Universität Bern, erhielt in Anerkennung seiner wissenschaftlichen Verdienste das Diplom der Ehrenmitgliedschaft der Polnischen Pharmazeutischen Gesellschaft.

Prof. Dr. PETER G. WASER, Ordinarius für Pharmakognosie an der ETH Zürich, wurde von der Asociacion Argentina de Farmacologia y Terapeutica Experimental zum Ehrenmitglied ernannt.

Für eine vorzügliche Doktorarbeit erhielt Dr. ROLAND OTT, Abteilung für Chemie der ETH Zürich, die silberne Medaille der ETH.

**Universität Basel.** Die *venia legendi* wurde erteilt an Dr. GUIDO SCHOENENBERGER für Klinische Chemie und Dr. STEFAN GRAESSER für Mineralogie. PD Dr. THOMAS SCHUCAN erhielt einen Lehrauftrag für Theoretische Physik.

**Universität Bern.** Prof. Dr. HANS-RUDOLF VON GUNTEN wurde zum Ordinarius für Radiochemie befördert. Zum ordentlichen Professor für Biochemie, speziell biochemische Pharmakologie, an der medizinischen Fakultät wurde Prof. Dr. MARCEL BICKEL ernannt. Es haben sich habilitiert: Dr. PETER K. F. GRIEDER für Experimentalphysik, insbesondere experimentelle Methoden; Dr. med. MARCO BAGGIOLINI für Biochemie, speziell Zellbiochemie. Zu Lektoren wurden ernannt: Dr. JEAN-JACQUES DAETWYLER für allgemeine Physik und Dr. GERHARD CZAPEK für Experimentalphysik. Dr. ERICH SCHULZ-DU BOIS ist als Privatdozent für angewandte Physik zurückgetreten.

**Universität Lausanne.** Dr. MANFRED SCHLOSSER wurde zum außerordentlichen Professor für organische Chemie ernannt.

**EPF Lausanne.** Der Bundesrat hat Dr. ANTONIO QUATTROPANI, Assistenzprofessor für Theoretische Physik, zum Extraordinarius befördert.

**Universität Neuchâtel.** Prof. Dr. CHARLES BOISSONNAS, Ordinarius für physikalische Chemie, ist auf den 14. Oktober 1971 zurückgetreten.

**Universität Zürich.** Auf den 16. Oktober 1972 ist Prof. Dr. MAX BIRNSTIEL als Ordinarius für Molekularbiologie genetisch-zellbiologischer Richtung gewählt worden. Dr. ALEXANDER BORBÉLY hat sich an der medizinischen Fakultät für das Gebiet der Pharmakologie, insbesondere Neuropharmakologie, habilitiert.

**ETH Zürich.** Der Bundesrat hat Dr. sc. math. GUIDO MISLIN, zur Zeit Assistenzprofessor für Mathematik an der Ohio State University, Columbus (Ohio), auf den 1. Oktober 1972 zum außerordentlichen Professor für Mathematik gewählt.

**Dr. H. M. Wuest** achtzigjährig. Am 10. November feierte Dr. H. M. WUEST seinen achtzigsten Geburtstag. Der Jubilar war von 1919 bis 1941, zuletzt als Direktor, bei Hoffmann-La Roche in Basel tätig. Während des Zweiten Weltkrieges wurde er in die Tochtergesellschaft Nutley (USA) versetzt. Dr. WUEST hat sich in seiner Firma besondere Verdienste bei der Ausarbeitung von Großprozessen auf dem Vitamingebiet erworben. Von 1946 bis 1950 war er Vizepräsident und Forschungsleiter der bekannten amerikanischen Firma William R. Warner. Im Jahre 1946 gründete er die «Amerikanisch-Schweizerische Stiftung für wissenschaftlichen Austausch», die er während zweier Jahrzehnte betreute und die über 400 Wissenschaftler und Erzieher zwischen den beiden Ländern ausgetauscht hat. Nach seiner Pensionierung im Jahre 1951 hat sich WUEST wieder der experimentellen Forschung zugewandt und durch seine Arbeiten im Sloan-Kettering-Institut in New York wesentliche Beiträge zur Lösung des Thalidomid-Problems geliefert. Erst in seinem 78. Lebensjahr hat er den Arbeitsplatz verlassen. Er lebt heute in Wollishofen.

**Verlag Chemie.** Wenige Monate nach seinem 70. Geburtstag ist EDUARD GÜNTHER KREUZHAGE gestorben. Er hat nach dem Zweiten Weltkrieg den völlig zerstörten Verlag Chemie zuerst in Heidelberg, später in Weinheim wiederaufgebaut und ihn mit großem Erfolg als Geschäftsführender Gesellschafter bis zu seiner Pensionierung im Jahre 1967 geleitet. Für seine Verdienste um die chemische Fachliteratur hat ihn die Gesellschaft Deutscher Chemiker mit der Gmelin-Beilstein-Denk-münze ausgezeichnet.

† **Arne Tiselius.** Ende Oktober ist der schwedische Biochemiker und Nobelpreisträger für Chemie, ARNE TISELIUS, im Alter von 69 Jahren gestorben. Er war Professor für Biochemie an der Universität von Uppsala, wo 1938 der erste Lehrstuhl für Biochemie in Schweden geschaffen und ihm übertragen wurde. Von 1951 bis 1955 wirkte er außerdem als Präsident der Internationalen Union für reine und angewandte Chemie, und von 1960 bis 1962 präsiidierte er die Nobel-Stiftung. Wie sein Lehrer SVEDBERG widmete TISELIUS die wissenschaftlich fruchtbarsten Jahre seines Lebens der physikalisch-chemischen Charakterisierung der Eiweißkörper. Der Nobelpreis für Chemie wurde ihm 1948 zugesprochen für seine mit Hilfe von Elektrophorese und Adsorption durchgeführten Arbeiten, die zur Entdeckung der komplexen Natur der Blutserumeiweiße führten und für Chemie und Medizin von außerordentlicher Bedeutung waren. Ebenso sehr wie die Entwicklung der Ultrazentrifuge SVEDBERG zu verdanken ist, verdanken wir diejenige der Elektrophorese und der Chromatographie TISELIUS. Die Arbeitsgruppe Tiselius wurde bald zum Mekka der Biochemiker. Es seien noch die folgenden wichtigsten Entdeckungen seines Instituts in den vierziger bis sechziger Jahren erwähnt: die Einführung des Dextrans als Plasmaersatz; die Entwicklung des Ionenaustausches des Calciumphosphats, der Gel-Chromatographie der Eiweißkörper und der Nukleinsäuren; die Verfeinerung und Weiterentwicklung der Elektrophorese, insbesondere der Zonenelektrophorese; die Verteilung und die Gegenstromverteilung von Zellorganellen und Viren zwischen zwei Wasserphasen.

## Informationen

### Vorträge

**Basler Chemische Gesellschaft.** 16. Dezember: Prof. Dr. G. HARTMANN (Institut für Biochemie der Universität Würzburg), Reaktivierung denaturierter Enzyme. – 13. Januar: Dr. H. MAYER (F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel), Stereochemie der fettlöslichen Vitamine (jeweils 17.15 Uhr im großen Hörsaal des Instituts für Organische Chemie der Universität).

**Berner Chemische Gesellschaft.** Im Wintersemester 71/72 wird während etwa zehn zweistündigen Abendlektionen ein Kurs über «Statistik für Chemiker» unter Leitung von Prof. Dr. H. RIEDWYL, Institut für mathematische Statistik der Universität Bern, durchgeführt. Sie finden jeweils am Montag 18.15 Uhr im Institut für exakte Wissenschaften der Universität Bern, Hörsaal 016, statt. Beginn am 6. Dezember 1971. Die Kosten betragen Fr. 50.– pro Teilnehmer. Auskunft erteilt Dr. A. BOSCHETTI, Organisch-Chemisches Institut, Länggassstraße 7, 3000 Bern.

**Chemische Gesellschaft Zürich.** 15. Dezember: Prof. Dr. J. H. VANDER WAALS (Kammerlingh Onnes Laboratorium, Leiden), Magnetic Resonance without a Magnet in Organic Crystals. – 5. oder 12. Januar: Prof. Dr. J. HALPERN (University of Chicago), Oxidative Addition Reactions of Transition Metal Complexes (jeweils 18.15 Uhr im Chemiegebäude der ETH, Hörsaal D2).

**Société Vaudoise des Sciences Naturelles, Section Chimie.** 15 décembre: GÜNTHER WILKE (directeur à l'Institut Max Planck, Mülheim/Ruhr), Nickel Hydrides, Alkyls and Allyls as Intermediates in Catalytic Organic Synthesis (17 h. 30 dans l'auditoire B100 de l'Ecole Polytechnique Fédérale, Lausanne).

**Société chimique de Genève.** 14 janvier: Dr. J. W. S. HEARLE (Manchester Institute of Science and Technology), Chemical Transitions in Fibre Structure.

**Photographisches Kolloquium der ETH Zürich.** 16. Dezember: Dr. R. DÄNDLIKER (BBC-Forschungszentrum, Dättwil), Die

Granulation im Laser-Licht und ihre Anwendungen. – 6. Januar: EMIL SCHULTHESS (Forch), Sowjetunion. – 20. Januar: Dr. H. KIESS (RCA-Laboratorium, Zürich), Entladungsmechanismus in elektrophotographischen Schichten, insbesondere in ZnO-Schichten (jeweils 17.15 im Hörsaal 22f, Clausiusstraße 25).

**Chemisches Kolloquium der Universität Zürich.** 21. Dezember: Professor KARL A. GINGERICH (Texas A & M University, College Station, Texas), Massenspektrometrische Bestimmung der Bindungsenergien von Hochtemperaturmolekülen. – 11. Januar: Professeur M. FÉTZON (Université de Paris-Sud, Laboratoire de Stéréochimie, Orsay), Résultats nouveaux dans le domaine de l'oxydation par le carbonate d'argent. – 18. Januar: Professor E. E. SCHWEIZER (University of Delaware, Newark, Delaware, USA), A Novel Rearrangement of 3 (O-Formylphenoxy) propylphosphonium Salts in Alcoholic Alkoxides and Mechanistic Consequences for the Formation of Olefins from Phosphoranes and Carbonyl Reagents (jeweils 17.00 Uhr im Hörsaal 102 der Chemischen Institute der Universität Zürich).

**Theory and Practice of Solubilisation.** Die School of Pharmacy der Universität London und die Britische Pharmazeutische Gesellschaft veranstalten gemeinsam eine «Post-graduate School on the Theory and Practice of Solubilisation». Sie wird vom 17. bis 21. April 1972 an der School of Pharmacy der Universität in London durchgeführt. Anmeldeformulare und nähere Auskunft sind erhältlich bei R. E. MARSHALL, School Secretary, Department of Pharmaceutical Sciences, The Pharmaceutical Society of Great Britain, 17 Bloomsbury Square, London W.C.1 (England).

**oCCA.** Vom 17. bis 21. April 1972 findet in Olympia, London, die 24. oCCA, Technische Ausstellung, statt. Auskunft erteilt die Oil and Colour Chemists' Association, Wax Chandlers' Hall, Gresham Street, London EC2V 7AB (England).

*Internationales Symposium «Chromatographie in der klinischen Biochemie».* Diese Veranstaltung findet im Mai 1972 in Leipzig (DDR) statt. Auskunft erteilt die Tschechoslowakische Chemische Gesellschaft, Fachgruppe Chromatographie, Hradcanske Namesti 12, Prag 1 (ČSSR).

*2. Internationale Ausstellung für Industrieausrüstung.* Vom 27. Mai bis 4. Juni 1972 findet in Brüssel die 2. Internationale Ausstellung für Industrieausrüstung statt. Die Adresse lautet: Salon International de l'Équipement Industriel, Palais du Centenaire, B-1020 Bruxelles (Belgique).

*Dechema-Jahrestagung 1972.* Die Jahrestagung 1972 der Deutschen Gesellschaft für chemisches Apparatewesen findet am 15. und 16. Juni 1972 in Frankfurt am Main, Dechema-Haus, statt. Das Thema lautet: Fragen des chemischen Apparatebaus und der Technischen Chemie. Auskunft erteilt die Dechema, Postfach 970 146, D-6000 Frankfurt am Main 97.

*11. Weltkongreß der Internationalen Gesellschaft für Fettforschung.* In Göteborg (Schweden) wird vom 18. bis 22. Juni 1972 der 11. Weltkongreß für Fettforschung durchgeführt. Für nähere Informationen wende man sich an Congress Office IFS 1972 Congress, Fack, S-400 32 Göteborg 31 (Schweden).

*2nd International Symposium on Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.* The Chemical Society, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Discussion Group, veranstaltet dieses Symposium vom 3. bis 7. July 1972 an der University of Surrey (Guildford). Anfragen für Anmeldung und Programm sind zu richten an Dr. JOHN F. GIBSON, The Chemical Society, Burlington House, London W1V 0BN (England).

*Euchem-Konferenz on Antibiotics: Biosynthesis and Function.* Vom 28. August bis 2. September 1972 findet in Aarhus (Dänemark) die obengenannte Euchem-Konferenz statt. Die Teilnehmerzahl wird auf etwa 100 beschränkt sein. Anfragen sind zu richten an Prof. Dr. JENS HEDEGAARD, Department of Microbiology, The Polytechnical University, DK-2800 Lyngby, Kopenhagen (Dänemark).

*Internationale Symposien des i.b./c.c.* Der International Business Contact Club, i.b./c.c., kündigt die folgenden durch ihn organisierten Veranstaltungen an: Symposium über «New International Uses for Polymers for Europe in 1970–1980», am 21./22. Oktober 1972 in Brüssel. Internationales Symposium über «Organic and Inorganic Intermediates for Europe for the

1970's», am 25./26. Oktober 1972 in Brüssel. Die Adresse für nähere Angaben lautet: International Business Contact Club i.b./c.c., Nieuwelaan 65, B-1820 Strombeek (Belgium).

*XRS – X-Ray Spectrometry.* Im Januar 1972 wird im Verlag Heyden, London, die erste Nummer einer neuen Zeitschrift für X-Ray Spectrometry erscheinen. Als Chefredaktor zeichnet RON JENKINS, Philips Electronic Instruments, New York. Probeexemplare der ersten Nummer können angefordert werden bei Heyden & Son Ltd., Spectrum House, Alderton Crescent, London NW4 3XX (England).

*Ciba-Geigy AG.* Die Geschäftsleitung der Ciba-Geigy AG hat eine Reihe von organisatorischen Änderungen beschlossen, die auf eine Stärkung des Photochemie-Geschäftes hinzielen; bei diesem handelt es sich um das größte Diversifikationsprojekt des Unternehmens, für das auch in Zukunft beträchtliche Investitionen vorgesehen sind. Die Geschäftspolitik auf dem Gebiet der Photochemie wird künftig eng mit der Ilford Limited verbunden. Deren Leitung ist auch für die Koordination der Tätigkeit von Ciba-Geigy im photochemischen Gebiet auf internationaler Ebene, d. h. zwischen der Ilford Ltd., der Ciba-Geigy Photochemie AG (Fribourg), der Lumière S.A. (Lyon) und den photographischen Interessen der Gretag AG (Regensburg), verantwortlich.

---

## Mitteilungen des Schweizerischen Chemiker-Verbandes

### Neue Mitglieder

Andreas Anliker, stud. chem. TB, Strandweg 23, 3400 Burgdorf  
 Dr. Jean-Claude Nouis, Institut de Chimie de l'Université, Bellevaux 51, 2000 Neuchâtel  
 Hansjörg Widmer, stud. chem. TB, Alpenstraße 11, 3400 Burgdorf

Begründete Einsprachen sind laut Artikel 10 der Statuten innert zwei Wochen an den Präsidenten des Schweizerischen Chemiker-Verbandes zu richten.

---

## Generalversammlung und Wintertagung 1972

Die Wintertagung mit der ordentlichen Generalversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes wird am

**Samstag, den 5. Februar 1972, in Attisholz (Solothurn)**

abgehalten. Das Thema des wissenschaftlichen Teils lautet

**Umweltschutz in der chemischen Industrie**

Das detaillierte Programm wird im Januarheft 1972 der *Chimia* publiziert. Die Mitglieder des Verbandes erhalten wie üblich eine persönliche Einladung. Weitere Interessenten können sich bei der Geschäftsstelle des SchV, Falkenstrasse 12, 8008 Zürich. Telefon 01 3290 69, melden.

---

## Wirtschaft

*Spanien.* Das spanische Handelsministerium hat den Text eines Dekretes vom 23. Juli 1971 veröffentlicht, mit welchem die bisherige Doppelspurigkeit der spanischen Zollansätze aufgehoben ist. Der Zolltarif wird inskünftig nur noch eine Spalte «Derecho» aufweisen. Die Ausnahme bilden die «derechos moviles», die gemäß Artikel 4 des Dekretes beibehalten werden.

*Ägypten.* Zu Beginn des Finanzjahres wurde in Alexandrien mit der Erstellung eines petrochemischen Werkes begonnen, das insbesondere Rohmaterialien für die Plastikindustrie lie-

fern wird. Die Produktion von Plastikerzeugnissen, darunter Verpackungsmaterial für landwirtschaftliche Produkte, für Lebensmittel und Pharmazeutika, soll dank der in Aussicht stehenden Rohstoffproduktion in Zukunft stark erhöht werden.

*Kanada.* Mit Memorandum D47-488 «Décret sur la réduction du tarif des produits chimiques et des plastics» haben die kanadischen Behörden unter bestimmten Bedingungen vorübergehend eine Zollreduktion bzw. Zollfreiheit auf verschiedenen Produkten des chemischen Sektors angeordnet.

## Schweizerische chemische Industrie

## Export / Import

Die schweizerische chemische Industrie hatte im Monat September 1971, verglichen mit September des Vorjahres, folgende Ausfuhren zu verzeichnen (Beträge in 1000 Franken)

| Warenbezeichnung                                                                                                                                                                                   | Kapitel | Export        |                           | Import        |                           | Sept. 1971    | Total Jan. bis Sept. 1971 | Sept. 1970    | Total Jan. bis Sept. 1970 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------|---------------------------|---------------|---------------------------|---------------|---------------------------|---------------|---------------------------|
|                                                                                                                                                                                                    |         | Sept. 1971    | Total Jan. bis Sept. 1971 | Sept. 1970    | Total Jan. bis Sept. 1970 |               |                           |               |                           |
| Anorganische chemische Erzeugnisse; anorganische oder organische Verbindungen von Edelmetallen, radioaktiven Elementen, Metallen der seltenen Erden und Isotopen                                   | 28      | 4721          | 52544                     | 5034          | 47677                     | 24061         | 209305                    | 21981         | 197994                    |
| Organische chemische Erzeugnisse                                                                                                                                                                   | 29      | 140896        | 1313053                   | 145622        | 1243065                   | 94182         | 859471                    | 88703         | 803578                    |
| Pharmazeutische Erzeugnisse                                                                                                                                                                        | 30      | 80011         | 713293                    | 70042         | 672116                    | 19952         | 160635                    | 16897         | 155162                    |
| Chemische Düngemittel                                                                                                                                                                              | 31a     | 128           | 684                       | 71            | 249                       | 4734          | 48259                     | 3575          | 45805                     |
| Gerb- und Farbstoffauszüge; Tannine und ihre Derivate; Farbstoffe, Farben, Anstrichfarben, Lacke und Färbemittel; Kitten; Tinten                                                                   | 32      | 81624         | 850328                    | 83341         | 727241                    | 23356         | 185598                    | 18360         | 170806                    |
| Ätherische Öle und Resinoide; Riechstoffe, Körperpflege- und Schönheitsmittel                                                                                                                      | 33      | 15558         | 171626                    | 15393         | 161276                    | 10423         | 86443                     | 8680          | 86487                     |
| Seifen, organische oberflächenaktive Stoffe, zubereitete Wasch- und Schmiermittel, künstliche und zubereitete Wachse, Putzmittel, Kerzen und ähnliche Erzeugnisse, Modelliermassen und Dentalwachs | 34      | 9075          | 87810                     | 8467          | 80548                     | 8181          | 64446                     | 6882          | 57648                     |
| Eiweiß-Stoffe und Klebstoffe                                                                                                                                                                       | 35      | 1073          | 8314                      | 824           | 7998                      | 2696          | 24880                     | 2335          | 22926                     |
| Pulver und Sprengstoffe; pyrotechnische Waren; Zündhölzer; Zündmetalllegierungen, leicht entzündliche Stoffe                                                                                       | 36b     | 676           | 4754                      | 513           | 5367                      | 903           | 6797                      | 509           | 5833                      |
| Chemische Erzeugnisse für photographische Zwecke                                                                                                                                                   | 37c     | 74            | 823                       | 75            | 882                       | 1086          | 9085                      | 634           | 8093                      |
| Verschiedene Erzeugnisse der chemischen Industrie                                                                                                                                                  | 38      | 20362         | 311556                    | 22957         | 357519                    | 19346         | 139037                    | 14512         | 137893                    |
| Kunststoffe, Celluloseäther und -ester                                                                                                                                                             | 39d     | 24818         | 219639                    | 21688         | 202932                    | 54624         | 438523                    | 47134         | 423848                    |
| Diverse Chemikalien und Rohstoffe, gemäß Erläuterung                                                                                                                                               | div.e   | 5149          | 48428                     | 5270          | 48180                     | 23081         | 184619                    | 20915         | 168683                    |
| <b>Total</b>                                                                                                                                                                                       |         | <b>384165</b> | <b>3782852</b>            | <b>379277</b> | <b>3555051</b>            | <b>286625</b> | <b>2417098</b>            | <b>251117</b> | <b>2284756</b>            |
| Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr in %:                                                                                                                                                            |         | + 1,3         | + 6,4                     | + 7,5         | + 13,3                    | + 14,1        | + 5,8                     | + 16,2        | + 21,6                    |

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.

## Schweizerische Gesamtausfuhr

aufgeteilt auf die wichtigsten Exportbranchen im September 1971, kumulativ für Januar bis September 1971, sowie die Ergebnisse in derselben Zeitspanne des Vorjahres (Beträge in 1000 Franken)

| Warengruppen                                         | September 1971   | Anteil in % der Gesamtausfuhr | Total Jan. bis Sept. 1971 | September 1970   | Anteil in % der Gesamtausfuhr | Total Jan. bis Sept. 1970 |
|------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|---------------------------|------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 473 563          | 23,6                          | 4 069 230                 | 437 533          | 22,8                          | 3 682 464                 |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 136 056          | 6,8                           | 1 100 245                 | 134 818          | 7,0                           | 998 825                   |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 85 102           | 4,3                           | 756 487                   | 79 090           | 4,1                           | 687 037                   |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 18 327           | 0,9                           | 156 308                   | 11 155           | 0,6                           | 113 274                   |
| Diverse Metalle                                      | 109 864          | 5,5                           | 964 046                   | 112 782          | 5,9                           | 995 178                   |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 58 924           | 2,9                           | 472 175                   | 56 621           | 3,0                           | 475 572                   |
| Uhren                                                | 234 003          | 11,7                          | 1 834 550                 | 242 994          | 12,6                          | 1 819 703                 |
| <b>Chemische Erzeugnisse</b>                         | <b>384 165</b>   | <b>19,2</b>                   | <b>3 782 852</b>          | <b>379 277</b>   | <b>19,7</b>                   | <b>3 555 051</b>          |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 183 146          | 9,1                           | 1 480 955                 | 171 910          | 8,9                           | 1 383 279                 |
| Übrige Warengruppen                                  | 319 657          | 16,0                          | 2 472 191                 | 296 712          | 15,4                          | 2 267 359                 |
| <b>Total</b>                                         | <b>2 002 807</b> | <b>100,0</b>                  | <b>17 089 039</b>         | <b>1 922 892</b> | <b>100,0</b>                  | <b>15 977 742</b>         |
| Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):            | + 4,2            |                               | + 7,0                     | + 7,2            |                               | + 12,4                    |

## Schweizerische Gesamteinfuhr

| Waengruppen                                          | September 1971   | Anteil in % der Gesamteinfuhr | Total Jan. bis Sept. 1971 | September 1970   | Anteil in % der Gesamteinfuhr | Total Jan. bis Sept. 1970 |
|------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------|---------------------------|------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Maschinen und Apparate                               | 291 311          | 11,4                          | 2 554 998                 | 238 464          | 10,4                          | 2 281 253                 |
| Elektrotechnische Maschinen und Apparate             | 141 749          | 5,6                           | 1 143 545                 | 137 795          | 6,0                           | 1 118 300                 |
| Optische, medizinische usw. Instrumente und Apparate | 58 960           | 2,3                           | 537 521                   | 51 657           | 2,2                           | 466 826                   |
| Diverse Fahrzeuge                                    | 206 164          | 8,1                           | 2 312 677                 | 187 618          | 8,1                           | 1 915 845                 |
| Diverse Metalle                                      | 272 439          | 10,7                          | 2 419 366                 | 307 915          | 13,4                          | 2 858 908                 |
| Edelmetalle, Bijouterie und Perlen                   | 95 648           | 3,8                           | 603 357                   | 64 221           | 2,8                           | 594 871                   |
| Uhren                                                | 16 369           | 0,6                           | 143 413                   | 15 508           | 0,7                           | 127 215                   |
| Chemische Erzeugnisse                                | 286 625          | 11,3                          | 2 417 098                 | 251 117          | 10,9                          | 2 284 756                 |
| Textilien (ohne Position 5910.01)                    | 230 831          | 9,1                           | 1 916 076                 | 203 843          | 8,8                           | 1 764 046                 |
| Übrige Warengruppen                                  | 943 487          | 37,1                          | 7 900 635                 | 845 486          | 36,7                          | 6 986 084                 |
| <b>Total</b>                                         | <b>2 543 583</b> | <b>100,0</b>                  | <b>21 984 686</b>         | <b>2 303 624</b> | <b>100,0</b>                  | <b>20 398 104</b>         |
| Zuwachsrate gegenüber dem Vorjahr (in %):            | + 10,4           |                               | + 7,6                     | + 17,5           |                               | + 25,3                    |

Sekretariat der Schweizerischen Gesellschaft für chemische Industrie

## Bücherbesprechungen

*Milk Proteins. Chemistry and Molecular Biology, Vol. 1.* Edited by H.A. MCKENZIE. XVIII + 519 pages. Academic Press, New York/London 1970. Bound \$ 28.50. – Cet ouvrage représente une mise au point très large bien intégrée dans les connaissances les plus fondamentales et générales de la chimie ainsi que de la biologie moléculaire des protéines acquises ces dernières années. – Les chapitres sont écrits avec beaucoup de soin dans un style précis tout en étant agréable au lecteur; ils découpent de manière logique l'ensemble des notions sur les protéines du lait qui est très vaste. – Les divers auteurs auxquels il a été fait appel sont des spécialistes reconnus des chapitres présentés ou alors ils maîtrisent complètement le domaine soumis à leur revue. – Il faut relever spécialement l'importance des données présentées dans les domaines de la physico-chimie et de l'immuno-chimie des protéines du lait. – De nombreuses approches originales, l'effet des modifications des conditions de l'environnement sur l'état d'association, de configuration et de structure dépassent de loin les préoccupations des seuls spécialistes des protéines du lait qu'ils appartiennent aux secteurs de recherche fondamentale, appliquée ou de développement mais s'adressent à l'ensemble des scientifiques s'intéressant en général aux protéines. – La bonne tenue de ce livre, intelligemment illustré et richement doté en références bibliographiques permet non seulement de le recommander vivement mais encore de souhaiter la prochaine parution du Volume II qui le complètera.

B. Blanc

*Vibrating Molecules. An Introduction to the Interpretation of Infrared and Raman Spectra.* Von P. GANS. XII + 236 Seiten. Verlag Chapman & Hall, London 1971. Gebunden £ 3.50. – Das vorliegende Buch bringt eine Einführung in die theoretischen Grundlagen der IR- und Raman-Spektroskopie. Von anderen Werken ähnlicher Zielsetzung unterscheidet es sich besonders durch die Leichtigkeit und Eleganz, mit der die verschiedenen Grundkonzepte dargestellt werden. Es werden beim Leser keine besonderen Vorkenntnisse vorausgesetzt; die notwendigen physikalischen und mathematischen Grundlagen werden in den ersten Kapiteln vermittelt. Anschließend folgt die Behandlung der Gruppentheorie für ihre Anwendung auf Molekülvibrationen sowie ein Kapitel über die Berechnung von Kraftkonstanten (mit angemessener Berücksichtigung von Computermethoden). Schließlich wird in den letzten Kapiteln die Anwendung des erarbeiteten Stoffes auf anorganische Systeme demonstriert. Wer sich, ohne über besondere Vorkenntnisse zu verfügen, in die Theorie der IR- und Raman-Spektroskopie einarbeiten muß, wird gerne zu diesem Buch greifen, da es seiner leichten Lesbarkeit wegen die für den Start aufzubringende Aktivierungsenergie besonders niedrig hält.

J. T. Clerc

*Physikalische Grundlagen für Dosimetrie und Strahlenschutz.* Von D. NACHTIGALL. Thiemig Taschenbücher, Band 24. XVI + 280 Seiten. Verlag Thiemig, München 1971. Kartiert DM 24.-. – Dieser neue Band der preiswerten, handlichen, gut lesbaren und doch exakten Thiemig-Taschenbücher aus dem Bereich der Kerntechnik bildet eine wertvolle Ergänzung zu den früher als Band 5 und 6 veröffentlichten, nun teilweise überholten Texten über Grundlagen und Meßtechnik

des Strahlenschutzes. Der Verfasser war bis vor kurzem als Dosimetriespezialist im Euratom-Zentralbüro für Kernmessungen in Geel (Belgien), und zuvor als Strahlenschutzfachmann in der Kernforschungsanlage Jülich und im CERN tätig gewesen, und hat sich nun der Ausbildung zugewandt. Er ist Professor für Didaktik der Physik an der Pädagogischen Hochschule Dortmund. Es ist erfreulich, daß, nach vielen guten amerikanischen Vorläufern, nun auch im deutschen Sprachgebiet ein international bekannter Fachmann sich bemüht hat, zu einem immer wichtiger werdenden Gebiet, dem Strahlenschutz und der Strahlenmeßtechnik, einen gut verständlichen, knappen, aber doch exakten Lehrbuchtext zu verfassen. Das Taschenbuch kann sehr wohl als Zusammenfassung des berühmten amerikanischen Standardwerks der Dosimetrie, «Radiation Dosimetry» (Erstausgabe von HINE und BROWNELL, überarbeitet von ATTIX, ROESCH und TOCHILIN) angesehen werden. Außer Definitionen, Erläuterungen und Beispielen der physikalischen Grundlagen enthält das Taschenbuch zahlreiche, in der Praxis immer wieder gebrauchte Daten, Tabellen und Kurven, ein reichhaltiges, zeitgemäßes Literaturverzeichnis, und besondere Verzeichnisse von Definitionen und Symbole, die ein rasches Finden gesuchter Informationen ermöglichen. Die Definitionen sind diejenigen der DIN-Normen des deutschen Fachnormenausschusses Radiologie und sind auf dem neuesten internationalen Stand. Ein deutsch-englisches Lexikon der Definitionen wäre jedoch nützlich, da die deutschen Bezeichnungen teilweise erheblich von den in anderen Sprachen und international üblichen abweichen (z. B. Energiedosis für absorbierte Dosis / absorbierte Dosis) und so der Anschluß an fremdsprachige Publikationen etwa von ICRU oder ICRP für den Nichtfachmann nicht unbedingt leicht ist. Es werden folgende Kapitel behandelt: 1. Ionisierende Strahlung, 2. Quellen ionisierender Strahlung, 3. Wechselwirkung ionisierender Strahlung mit Materie, 4. Prinzipien der Dosisbestimmung, 5. Dosisberechnungen, 6. Dosimeter, 7. Abschirmung ionisierender Strahlung. Dieses Taschenbuch kann allen, die sich für Anwendung und Messung ionisierender Strahlungen interessieren, bestens empfohlen werden und wird als Nachschlagewerk bald unentbehrlich werden.

H. Brunner

*Analytical Chemistry of Nitrogen and its Compounds, Part 1.* Edité par C.A. STREULI et P.R. AVERELL. Chemical Analysis, Vol. 28. 429 pages. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1970. Relié £ 16.50. – Cet ouvrage est l'œuvre de chimistes de renom issus des Universités et des Industries américaines. C'est le 28<sup>e</sup> volume de la série de monographie de «Chemical Analysis» dont P.J. ELVING et I.M. KOLTHOFF sont les éditeurs. – La première partie comprend 9 chapitres qui sont: Détermination de l'azote total – RMN de l'azote – Azote inorganique et Composés hydrogénés – Composés azote-oxygène – Composés inorganiques de l'azote avec le carbone, le silicium et le bore – Composés azote-halogènes – Composés de l'azote avec le soufre et le phosphore – Amines et amides. – Donnons par exemple le résumé du chapitre des composés oxygénés de l'azote dont l'importance ne cesse de croître depuis que les recherches s'intensifient dans le domaine de la pollution de l'air et de l'eau: 1. Introduction. –

II. Analyse des oxydes d'azote: A. Oxyde nitreux; B. Oxyde nitrique; C. Dioxyde d'azote; D. Analyse des mélanges d'oxyde d'azote. – III. Analyse des oxyacides de l'azote: A. Acide nitrique; B. Mélange d'acides nitrique et sulfurique. IV. Analyse des nitrites: A. Méthodes classiques; B. Méthodes instrumentales. – V. Analyse des nitrates: A. Méthodes classiques; B. Méthodes instrumentales. – L'exposé y est fort bien fait, d'une grande clarté. L'auteur donne la liste des composés oxygénés et précise dans un autre tableau ceux qui ont une importance du point de vue analytique. Il est question pour chacun de ces composés de leur analyse par les méthodes les plus variées et les plus modernes. Les bases fondamentales et le mode opératoire sont brièvement donnés, pour de plus amples détails, l'auteur renvoie aux articles originaux ou aux traités ad hoc. La date à laquelle les références ont été arrêtées n'est pas précisée.

D. Monnier

**Chémie.** Ein Aufriß für Naturwissenschaftler. Von W. ZIEHMANN. XI + 746 Seiten. Verlag Enke, Stuttgart 1971. PVC-kartiert DM 64,-. – Das Ziel dieses Buches ist, eine Darstellung des Gesamtgebietes der Chemie zu geben und dabei insbesondere den Bedürfnissen der «Nebenfach-Chemiker», vor allem der Naturwissenschaftler, gerecht zu werden. Der Verfasser bezeichnet es als «Aufriß», um «das Bild der Einheit durch Darstellung einer übergreifenden Ordnung, welche aus den Gestalt, Formen und Funktion bestimmenden Gesetzen spricht», wiederzugeben. Von den insgesamt rund 700 Seiten sind 150 Seiten den Grundlagen, 180 Seiten der anorganischen Chemie und 370 Seiten der organischen Chemie gewidmet. In einem Anhang wird die geschichtliche Entwicklung der Chemie dargestellt. – Es steht außer Zweifel, daß für ein solches Buch ein echtes Bedürfnis besteht. Ob aber das vorliegende Buch diesem Bedürfnis gerecht zu werden vermag, scheint dem Rezensenten fraglich. Wenn nämlich die «übergreifende Ordnung» in der Chemie wirklich herausgearbeitet und als Fundament für die beschreibende Chemie verwendet werden soll, dann muß den physikalisch-chemischen Grundlagen – Bindungs- und Strukturlehre, Thermodynamik, Kinetik, Reaktionsabläufe – viel breiteren Raum gewährt werden, als es hier getan worden ist, und es müßten zudem im stofflichen Teil diese Grundlagen viel mehr zur Anwendung kommen. Man mag sich fragen, ob beispielsweise die knappe Besprechung der Chemischen Bindung (rund 35 Seiten) oder der kalorischen Zustandsgleichung (10 Seiten) dem Anfänger ein wirklich klares Bild vom Wesen und der mathematischen Behandlung der Chemischen Bindung oder der Bedeutung der freien Enthalpie und der Entropie bieten können. Auch der Überblick über die wichtigsten organischen Reaktionstypen ist viel zu knapp ausgefallen; zudem finden sich hier auch Ungenauigkeiten, wie z. B. die Behauptung, daß nukleophile Additionen an C=C-Doppelbindungen nur «durch extreme Bedingungen erreichbar» seien (vgl. die Michael-Addition!), oder Unvollständigkeiten (das Halogenonium-Ion als Zwischenstoff der Halogen-Addition fehlt; ebenso werden nur die E1- und die E1cb-Reaktion erwähnt, während die E2-Reaktion fehlt). – Daß in den Kapiteln, welche den Grundlagen gewidmet sind, zahlreiche «alte Zöpfe» mitgeschleppt werden, ist bedauerlich. So soll z. B. die Kovalenzbindung nicht durch Coulomb-Kräfte, sondern durch «quantenmechanische Austauschkräfte» erfolgen (S. 86), so ist die Atommasse eine dimensionslose Zahl (S. 97). Unmittelbar nach der Definition der Säure als Protonenspender heißt es, Säuren und Basen seien an charakteristischen Reaktionen zu erkennen, unter welchen «die Bildung von Salz und Wasser aus Säure und Base von erstrangiger Bedeutung» sei (S. 92). Ein Salz wird als Verbindung definiert, die aus Säure- und Basenrest besteht (wie steht es mit NaOH oder NH<sub>4</sub>Cl?); für Substanzen wie Al(OH)<sub>3</sub> oder NH<sub>4</sub>OH (sic!) werden Dissoziationskonstanten angegeben; der Begriff der Oxydationszahl fehlt (während durchwegs mit der «Wertigkeit» gearbeitet wird). Ein Hinweis auf die moderne Behandlung der Komplexe durch die Kristallfeld- bzw. Ligandenfeldtheorie fehlt ebenfalls, dafür werden die Komplexe mit den heute obsoleten Begriffen von KLEMM und BILTZ klassifiziert. – Die der anorganischen und organischen Chemie gewidmeten Kapitel sind im wesentlichen beschreibend; sie enthalten manch interessante Angabe und im organischen Teil auch Hinweise auf den Ablauf der betrachteten Reaktionen. Ob die vom Verfasser vorgeschlagene Symbolik zur Darstellung von Molekülstrukturen übersichtlicher und für den Anfänger einfacher zu verstehen ist als die konventionelle Lewis-Schreibweise, kann allerdings bezweifelt werden. Der Satz «Die optische Aktivität beruht auf dem Vorhandensein eines oder mehrerer asymmetrischer C-Atome» wird durch die Inaktivität der Mesoweisensäure sowie die optische Aktivität entsprechend substituierter Allene widerlegt. – Wie der Verfasser im Vorwort betont, stellt das Buch einen Versuch dar, einen Versuch, der nach der Ansicht des Rezensenten in der vorliegenden Form aller-

dings nicht gelungen ist und jedenfalls gerade dem Nebenfach-Chemiker (der die nötige Kritikfähigkeit nicht besitzen kann) nicht empfohlen werden kann.

H. R. Christen

**Adsorption of Organic Compounds on Electrodes.** Von B. B. DAMASKIN, O. A. PETRII und V. V. BATRAKOV (übersetzt aus dem Russischen von E. B. UVAROV). XVI + 499 Seiten. Plenum Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 35.00. – Das vorliegende Werk vermittelt einen Überblick über den neueren Stand der Kenntnis des Elektro-sorptionsverhaltens organischer Systeme (mehr als 1500 Zitate, Literatur-schluß 1967/68) aus der Sicht kompetenter Autoren, die selbst an der lebhaften Entwicklung dieses Arbeitsgebiets in den letzten Jahren maßgeblich beteiligt sind. Die von DAMASKIN verfaßten Abschnitte über Adsorbatbildung an Quecksilberelektroden bringen neben einer knappen Zusammenstellung experimenteller Befunde eine ausführliche Diskussion der unter Annahme spezieller Isothermentypen zu erwartenden Adsorbateigenschaften sowie der Interpretationsmöglichkeiten von Kapazitäts- und Ladungsmessungen. – BATRAKOV und PETRII berichten, nach Substratklassen geordnet, über Adsorbate an Festelektroden (Metalle mit hoher Wasserstoff-überspannung, Eisen- und Platinmetalle), wobei ein Exkurs auf das Gebiet der H- und O-Adsorbate die Gelegenheit zur klaren Darlegung des von FRUMKIN und seinen Mitarbeitern bevorzugten thermodynamischen Formalismus bietet. Der Meßmethodik zur Ermittlung von Grenzflächenkenngrößen sind zwei von insgesamt zehn Kapiteln gewidmet. – Daß die Darstellung des Materials unverkennbar von den Arbeiten der russischen Schule im allgemeinen und der wissenschaftlichen Persönlichkeit FRUMKINS im besonderen dominiert wird, hat für den westeuropäischen Leser den Vorteil, mit einer Vielzahl interessanter, anderweitig nur schwer zugänglicher Veröffentlichungen konfrontiert zu werden. Allerdings sei nicht verschwiegen, daß sich dem Text gelegentlich nur nach Konsultation der Originalliteratur volles Verständnis abgewinnen läßt; dies, wie auch der Verzicht auf eine systematische Einführung in die thermodynamischen Grundlagen, könnte dem Nichtspezialisten bei der Lektüre gewisse Schwierigkeiten bereiten. – Warum gerät eigentlich die Ausstattung von Übersetzungen aus dem Russischen häufig so spartanisch? Am übermäßig bescheidenen Preis kann es im vorliegenden Fall nicht liegen.

E. Schmidt

**Mass Spectrometry of Heterocyclic Compounds.** Von Q. N. PORTER und J. BALDAS. XVIII + 564 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 11.75. – In der Reihe «General Heterocyclic Chemistry» legen die Herausgeber A. WEISSBERGER und E. C. TAYLOR einen Band über die Massenspektrometrie heterozyklischer Verbindungen vor. – Beginnend mit Epoxiden werden in 14 Kapiteln eine große Zahl heterozyklischer Strukturtypen behandelt, mit Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff als Heteroatomen in Systemen verschiedener Ringgröße. Nur Zucker werden weitgehend ausgeklammert. – Die Zielsetzung der Autoren ist offenbar, das Handwerkszeug für die massenspektroskopische Strukturanalyse heterozyklischer Verbindungen bereitzustellen. Sie versuchen, systematisch die charakteristische Reaktivität der einzelnen Strukturtypen unter den Bedingungen der Massenspektrometrie herauszuarbeiten und einen Leitfaden für die Interpretation der Massenspektren zu geben. Mit bemerkenswertem Mut verwenden sie konsequent eine mechanistische Darstellung in der Formelsprache der Chemie, im vollen Bewußtsein der Problematik einer so detaillierten Beschreibung, die das Risiko allzu starker Vereinfachung oder auch gelegentlich unzutreffender Deutung mechanistischer Vorgänge in Kauf nimmt im Interesse einer anders nicht erreichbaren Übersichtlichkeit. Der Leser schätzt die Methode sehr. – Jedem Kapitel sind Literaturreferenzen bis zum Teil mit 1970 angeschlossen, die keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit erheben, aber den Zugang zur Originalliteratur ausreichend erschließen. – Daß die drucktechnische Qualität des Bandes auch hohen Ansprüchen genügt, empfindet man bei Wiley-Interscience schon als selbstverständlich. – Das Werk ist jedem ausgebildeten Chemiker zu empfehlen, der Massenspektren heterozyklischer Verbindungen interpretieren will, und dürfte bald bei jedem strukturanalytisch tätigen Massenspektroskopiker zu finden sein.

J. Seibl

**Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification.** Von J. A. RIDDICK und W. B. BUNGER. 3. Auflage. Techniques of Chemistry, Vol. 2. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. XIV + 1041 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 11.75. – Die vorliegende neueste Auflage dieses vielfach bewährten Werkes umfaßt 354 organische Lösungsmittel unter Einschluß von Wasser, 100 mehr als in der letzten Auflage. Das 1. Kapitel gibt einen Überblick über die Klassifizierung der Stoffe, wobei mit wenigen Ausnahmen die Nomenklatur der *Chemical Abstracts*



angewendet wird. Die Einteilung erfolgt nach Stoffklassen in drei Hauptgruppen: Kohlenwasserstoffe, Verbindungen mit einer funktionellen Gruppe und Verbindungen mit mehreren funktionellen Gruppen. Im 2. Kapitel werden die verwendeten physikalischen Konstanten diskutiert und Kriterien für ihre Auswahl gegeben. Das 3. Kapitel enthält die Tabellen der physikalischen Eigenschaften der einzelnen Stoffe und äußerst nützliche Übersichtstabellen zur Auswahl von Lösungsmitteln nach Siedepunkt, Schmelzpunkt, Dichte, ebullioskopischer und kryoskopischer Konstante, Dielektrizitätskonstante und Dipolmoment. Im 4. Kapitel werden Reinheitskriterien, Trocknung und Wasserbestimmung behandelt. Das 5. Kapitel gibt einen weitgefaßten Überblick über Herstellung und Reinigungsmethoden. Schließlich bietet das letzte Kapitel eine Bibliographie mit 5358 Literaturzitaten. Das Buch kann jedem Chemiker, der mit organischen Lösungsmitteln arbeitet und der an einer umfassenden und übersichtlichen Darstellung der physikalischen Eigenschaften interessiert ist, wärmstens empfohlen werden.

H. Arm

*Wanderings of a Biochemist.* Von F. LIPMAN. VIII + 229 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 4.25. – Der Verfasser dieser Autobiographie begann seine «Wanderungen», als er im Jahre 1927 im Dahlemer K. W. I. für Biologie in den Arbeitskreis von OTTO MEYERHOF eintrat, aus dem so viele bedeutende Forscher hervorgegangen sind. Im obersten Stockwerk des gleichen Gebäudes hatte damals der zweite der beiden großen Wegbereiter der modernen Biochemie, OTTO WARBURG, sein Institut. Der wissenschaftliche Lebensweg führte LIPMAN weiter zusammen mit seinem Lehrer zunächst nach Heidelberg, dann über Zwischenstationen in New York und Kopenhagen 1939 endgültig nach den USA. Der ältere Leser, der sich noch an die Zeiten erinnern kann, wo die Biochemiker der ganzen Welt in einem Hörsaal Platz hatten, wird mit Vergnügen auf diesem Wege einer ganzen Reihe bekannter Namen begegnen. Den größten Teil des Buches füllen die Schilderungen der wissenschaftlichen Arbeiten LIPMANS aus. Es dürfte vor allem jüngere Leser beeindrucken, mit welcher Konsequenz LIPMAN die Anregung, die er bereits in Dahlem empfangen hatte – die Bedeutung der energiereichen Phosphatbindung –, während seines ganzen Lebens weiter verfolgt hat, vom ATP über Serinphosphat, Acetylphosphat zum Coenzym A, dem Carbamylphosphat u. a. schließlich bis zur Proteinsynthese. In einer Zeit, in der die in den Zeitschriften dokumentierte wissenschaftliche Produktion mehr oder weniger in einer Anhäufung von facts und data zu bestehen scheint, kann man hier sehen, wie fruchtbar eine Idee in einem spekulativen Kopf werden kann. Noch stärker entfaltet sich diese Begabung LIPMANS in einer Reihe von «Essays», erreicht dort wohl manchmal auch ihre Grenzen.

C. Martius

*Grundlagen der organischen Chemie.* Von H. KAUFMANN. Unitaschenbuch UTB. 247 Seiten. Verlag Birkhäuser, Basel/Stuttgart 1971. Broschiert sFr. 18.40. – Das vorliegende Buch ist als Einführung in die theoretischen Grundlagen der organischen Chemie nicht nur für Chemiestudierende, sondern auch für Pharmazeuten und Mediziner gedacht. Gegliedert in Kapitel über die chemische Bindung, Stereochemie, Reaktionstypen, Systematik und Nomenklatur, beschränkt sich das Buch auf knappe präzise Zusammenfassungen. Am Ende jedes Paragraphen findet sich eine Reihe gut ausgewählter Übungsbeispiele. Die chemischen Bindungsverhältnisse werden unter Verzicht auf jegliche Mathematik anhand einfacher Orbitalvorstellungen diskutiert. Leider beschränkt sich der Autor im folgenden bei der Behandlung von Reaktionsmechanismen auf Pfeilsymbolik, obwohl auch hier (z. B. bei  $S_N1$ - und  $S_N2$ -Reaktionen) anschauliche Orbitalzeichnungen von Nutzen wären. Der Nebenfachkandidat wird sich angesichts des gehäuft gegebenen Faktenmaterials rasch überfordert finden, zumal das Verständnis der ersten Kapitel bereits eine umfangreiche Stoffkenntnis voraussetzt. Das Buch darf nicht als Ersatz für eine Grundvorlesung betrachtet werden, wohl aber als Ergänzung zu einer solchen. Das in Satz, Darstellung und Stil ansprechende Werk nimmt somit eine Mittelstellung ein. Für den Pharmazeuten und Mediziner etwas zu anspruchsvoll, kann es aber dem praktischen Chemiker als nützliches Nachschlagewerk wichtiger Definitionen dienen.

M. Binder

*Advances in Molten Salt Chemistry*, Vol. 1. Herausgegeben von J. BRAUNSTEIN, G. MAMANTOV und G. P. SMITH. XII + 284 Seiten. Plenum Press, New York/London 1971. Gebunden \$ 19.60. – Geschmolzene Salze – vor wenigen Jahren beinahe ausschließlich als Elektrolyte bei der Schmelzelektrolyse eingesetzt – haben als Lösungsmittel, Partner bei Phasenaustauschverfahren oder als präparative Hilfsmittel enorm an Bedeutung gewonnen. Dementsprechend angewachsen sind unsere Kenntnisse über ihr Verhalten und über apparative Einrichtungen zu ihrer wissenschaftlichen Untersuchung.

– Das vorliegende Buch – der erste Band einer Beitragsreihe – behandelt in fünf Abschnitten einzelne Kernprobleme der Chemie geschmolzener Salze. Die Kapitel sind von Fachleuten verfaßt und in sich abgeschlossen. Behandelt werden in diesem ersten Band: Spektroskopie, Extraktion, Chemie der halogenierten Aluminate, Batterien mit geschmolzenen Salzen und thermodynamische Verhältnisse geschmolzener Halogensysteme. Die einzelnen Fachgebiete bringen neben einer allgemeinen theoretischen Betrachtung die neueste apparative Entwicklung, ausgewählte Beispiele und sehr reichhaltige Literaturhinweise. – Das Buch ist nicht als Einführung in das vielseitige Gebiet geschmolzener Salze gedacht; es richtet sich an den Fachmann und setzt dementsprechende Vorkenntnisse voraus. Es ist auch kein Tabellenwerk, denn die als Belegbeispiele zusammengestellten Werte in einzelnen Kapiteln erheben keineswegs den Anspruch auf Vollständigkeit. Selbstverständlich – es handelt sich um den ersten Band einer Folge – fehlen einzelne Aspekte, wie etwa Schmelzelektrolyse, Elektrodenkinetik, Flux-Methode, Thermoanalyse, Kristallchemie usw. Der vorliegende Band dürfte jedoch allen, die sich mit der Chemie geschmolzener Salze befassen, dank der zeitgemäßen, klaren Darstellung der behandelten Probleme wertvolle Dienste leisten.

A. Gümänn

*Spectrochemical Methods of Analysis.* Herausgegeben von J. D. WINEFORDNER. *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*, Vol. 9. XIV + 530 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 10.50. – Im vorliegenden Buch werden bei der Behandlung der spektroskopischen Analysemethoden die Gesichtspunkte der quantitativen Analyse vor jenen der qualitativen Charakterisierung von Atomen und Molekülen eindeutig bevorzugt, wobei das Hauptgewicht auf der Theorie liegt. Im ersten Teil werden flammenspektroskopische Methoden (Emission, Absorption, Fluoreszenz), im zweiten Teil molekülspektroskopische Methoden (Absorption, Fluoreszenz, Phosphoreszenz) behandelt. Beiden Teilen ist jeweils ein Kapitel über die Theorie der Anregungs- und Relaxationsmechanismen vorangestellt. Alle anderen spektroskopischen Methoden (wie NMR, MS, Mikrowellenspektroskopie, ORD/CD, ESCA, Photoelektronenspektroskopie) werden nicht behandelt. Die im Anhang gegebene Abhandlung über das «Signal/Rausch-Verhältnis» dürfte für den Praktiker besonders wertvoll sein.

J. T. Clerc

*Mechanism in Organic Chemistry.* Von R. W. ALDER, R. BAKER und J. M. BROWN. X + 378 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 5.00 (broschiert 3.00). – Es sind in den vergangenen zehn Jahren mehrere Bücher erschienen, welche die physikalisch-chemischen und strukturellen Grundlagen des Verlaufes organischer Reaktionen zum Gegenstand haben. Unter diesen gehört das zu referierende Werk zu den besten, die auf diesem Gebiet erschienen sind. In der Unterteilung des Stoffes geht das Buch neue Wege und erreicht damit eine bemerkenswerte Klarheit im Aufbau. Als Einführung wird im ersten Kapitel, «Mechanism and Reactivity», eine Übersicht der Lehre vom Übergangszustand, der sterischen, elektronischen und stereoelektronischen Beeinflussung der Reaktivität sowie der Rolle des Lösungsmittels auf den Ablauf von Reaktionen geboten. Im zweiten Kapitel, «Dissociative Processes» überschrieben, werden Carbonium-Ionen, Carbene und freie Radikale (diese etwas zu knapp) behandelt. Das dritte Kapitel, «Synchronous Reactions», hat bimolekulare elektrophile und nukleophile Substitutions- und Eliminierungsreaktionen zum Gegenstand. Das vierte Kapitel, «Multicentre Reactions», bringt eine sehr gute Darstellung der Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie von WOODWARD und HOFFMANN. Das Kapitel 5 stellt den im zweiten Kapitel besprochenen dissoziativen Prozessen assoziative Reaktionen gegenüber. Es umfaßt die Besprechung der elektrophilen und nukleophilen aromatischen Substitution und Addition an ungesättigte Systeme. Jedem Kapitel ist eine Reihe von Fragen angefügt, deren Lösung zu einer Vertiefung und Erweiterung des Verstehens verhelfen soll. Im Unterschied z. B. zum Lehrbuch von E. S. GOULD sind die Fragen durch Literaturzitate ergänzt, welche zur Lösung führen sollen; eine willkommene Ergänzung für diejenigen, welche das Buch im Selbststudium durcharbeiten. Der Text ist bereichert durch eine Vielzahl von Literaturzitaten. Druckfehler, welche das Lesen des Textes erschweren, sind enthalten auf den Seiten 12, 82, 116, 145 und 183.

O. Schindler

*Infrared Spectra of Labelled Compounds.* Von S. PINCHAS und I. LAULICHT. XII + 371 Seiten. Academic Press, London/New York, 1971. Gebunden £ 6.50. – Das vorliegende Buch enthält die infrarotspektroskopischen Daten einer sehr großen Zahl isotopisch substituierter Verbindungen. Den vorwiegend beschreibenden Kapiteln sind drei theoretische Kapitel vorangestellt, die in knapper und konzentrierter Form die Basis für das Verständnis der durch isotopische



Substitution verursachten Änderungen im infrarotspektroskopischen Verhalten vermitteln. Die Datensammlung sowie das Literaturverzeichnis sind von beeindruckender Vollständigkeit. Dank der straffen und logischen Ordnung ist das Auffinden einer bestimmten Verbindung trotzdem sehr leicht. Die inkonsistente Darstellung von als Kurvenzug dargestellten Spektren ist zwar nur ein Schönheitsfehler, sticht aber ins Auge. – Dieses Werk gehört als Handbuch in jedes Infrarotlabor, in dem zum mindesten gelegentlich auch isotopisch substituierte Verbindungen untersucht werden. J. T. Clerc

*Dipole Moments in Organic Chemistry.* Von V. I. MINKIN, O. A. OSIPOV und YU. A. ZHDANOV. Aus dem Russischen übersetzt von B. J. HAZZARD. XII + 288 Seiten. Plenum Press, New York/London 1970. Gebunden \$ 21.84. – Das Buch ist für Chemiker geschrieben. Die Bestimmungsmethoden für Dipolmomente sind unter Hinweis auf bestehende detailliertere Darstellungen vereinfacht und summarisch abgehandelt. Einen großen Raum nimmt die Diskussion der vektoriellen Addition von Bindungs- und Gruppenmomenten ein. Die Anwendung dieses Konzepts in der Stereochemie organischer Verbindungen, besonders auch zur Konformationsanalyse, ist mit vielen Beispielen belegt. Das Kapitel «Zusammenhang von Elektronenstruktur und Dipolmoment» stellt eine gut lesbare Zusammenfassung über den einfluß induktiver und mesomerer Effekte auf molekulare Dipolmomente dar. In einem letzten Abschnitt werden spezielle Probleme wie Tautomerie, H-Brücken und zwischenmolekulare Wechselwirkung in ihrer Beziehung zu dem gemessenen Dipolmoment behandelt und Hinweise auf den Zusammenhang zwischen Dipolmomenten in angeregten Molekülzuständen und Solvatochromie gegeben. – Das Buch vermittelt Studierenden der Chemie eine wertvolle Übersicht über Anwendungen der Dipolmomentbestimmung zur Abklärung chemischer Fragestellungen und kann auch dem erfahrenen Chemiker manchen nützlichen Hinweis geben. Als Grundlage zu physikalisch-chemischer Forschungstätigkeit auf diesem Gebiet eignet es sich jedoch nicht. Dazu müßte die Wechselwirkung zwischen Molekülen und elektrischem Feld eingehender diskutiert werden. H. Labhart

*Mechanisms of Molecular Migrations*, Vol. 3. Von B. S. THYAGARAJAN. XII + 464 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 11.75. – Vol. 1 und 2 dieses Werkes sind 1968/1969 erschienen; sie haben bei den Fachkollegen eine gute Aufnahme gefunden. Der nun vorliegende dritte Band enthält folgende Beiträge: Solvolytic, thermal, and photochemical reorganizations of spiranes (W. R. DOBBIER jr.); Rearrangements of  $\alpha$ -halo epoxides and related  $\alpha$ -substituted epoxides (R. N. McDONALD); Aromatic nitramine rearrangement (W. N. WHITE); Rearrangement of aziridines (H. W. HEINE); Abnormal Claisen rearrangements and related sigmatropic rearrangements (H. J. HANSEN); The Hofmann-Martius rearrangement (G. F. GRILLOR); Amino ketone rearrangements (C. L. STEVENS, P. M. PILLAI, M. E. MUNK und K. G. TAYLOR); Stevens and Sommelet rearrangements (A. R. LEFLEY, A. G. GIUMANINI). – Die Kapitel enthalten eine fast verwirrende Fülle von Angaben, da auch zahlreiche Reaktionen behandelt wurden, für die der Begriff «Umlagerung» im üblichen Sinne kaum mehr zutrifft; wohlweislich ist der Titel des Gesamtwerkes dementsprechend weit gefaßt worden. Man kann sich allerdings fragen, ob für einige der beschriebenen Reaktionen eine monographische Behandlung wirklich notwendig war, da doch ihre Anwendungen auf praktische Synthesen zum Teil recht beschränkt sein dürften. Es ist aber andererseits offenkundig, daß das bestehende Interesse an den zugrunde liegenden Mechanismen das Vorgehen doch rechtfertigt. Die moderne CIDNP-Methode ist an einigen Stellen gerade noch am Rande erwähnt. C. H. Eugster

*Molecular Thermodynamics.* An Introduction to Statistical Mechanics for Chemists. Von J. H. KNOX. XIV + 264 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 4.25. – Der Autor setzt sich im vorliegenden Werk zum Ziel, eine einfache, aber dennoch korrekte Einführung in das Gebiet der statistischen Thermodynamik zu präsentieren. Dabei werden nur elementare mathematische Kenntnisse vorausgesetzt. In einem ersten Teil werden die Grundkonzepte der statistischen Thermodynamik beleuchtet. In zwei kurzen Kapiteln wird der Leser mit den benötigten Tatsachen der Quantenmechanik und der klassischen Thermodynamik bekanntgemacht. Vorkenntnisse sind hier notwendig, um die äußerst knappe Darstellung zu verstehen. Ausführlicher werden dann die Begriffe der statistischen Thermodynamik erläutert und der Zusammenhang mit der klassischen Thermodynamik hergestellt. Im zweiten Teil werden diese Resultate verwendet, um aufgrund molekularer Eigenschaften die Zustandssummen und thermodynamischen Funktionen idealer Gase und idealer Kristalle herzuleiten. Viele Beispiele illustrieren die für einen Chemiker attraktive, auf den Detailkenntnissen von Molekülen beruhende Anschauungsweise. Weitere Kapitel befassen sich mit

Anwendungen zur Berechnung chemischer Gleichgewichte und mit der Theorie des Übergangszustands in der Reaktionskinetik. Das Buch richtet sich vor allem an Chemiker, um ihnen den Zugang zu einem heute unentbehrlichen Gebiet zu ermöglichen. Es dürfte dieses Ziel dank der vielen instruktiven Beispiele erreichen. A. Bauder

#### Weitere eingegangene Bücher

Besprechung vorbehalten

- Planung und Errichtung chemischer Fabriken.* Von E. MACH. Grundlagen der chemischen Technik, herausgegeben von H. MOHLER, O. FUCHS, H. KRAUSSOLD und K. DIALER. 625 Seiten. Verlag Sauerländer, Aarau/Frankfurt am Main 1971. Gebunden sFr. 105.–.
- Oxonium Ions in Organic Chemistry.* Von H. PERST. IX + 202 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim, und Academic Press, New York/London 1971. Gebunden DM 55.–.
- Lehrprogramm Chemie II.* Von J. NENTWIG, M. KREUDER und K. MORGENSTERN. XIV + 724 Seiten. Verlag Chemie, Weinheim 1971. Broschiert DM 22.–.
- Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe.* Begründet von L. ZECHMEISTER. Herausgegeben von W. HERZ, H. GRIFSEBACH und A. I. SCOTT. Band 28. XII + 503 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1970. Gebunden DM 155.– (Subskriptionspreis DM 139,50).
- Chemieprüfung programmiert.* Von R. C. WHITFIELD und A. B. NEWALL. Berufskundliche Reihe zur Fachzeitschrift *Chemie für Labor und Betrieb*, Band 14. 97 Seiten. Verlag Umschau, Frankfurt am Main 1971. Kartonierte DM 9,80.
- Spektroskopie in der Chemie.* Von R. C. WHITFIELD. Berufskundliche Reihe zur Fachzeitschrift *Chemie für Labor und Betrieb*, Band 15. 92 Seiten. Verlag Umschau, Frankfurt am Main 1971. Kartonierte DM 9,80.
- Chemische Funktionslehre.* Von V. GUTMANN. XI + 159 Seiten. Springer-Verlag, Wien/New York 1971. Gebunden DM 47.–.
- Merck Standards.* Überblick über die Untersuchungsmethoden, die gegenwärtig im Hause E. Merck bei der Reinheitsprüfung der Reagenzien angewendet werden. Neuauflage von *Prüfung der reinen Reagenzien auf Reinheit*. 996 Seiten. Verlag E. Merck, Darmstadt 1971. Gebunden.
- Physical Methods of Chemistry.* Herausgegeben von A. WEISSBERGER und B. W. ROSSITER. Part IIB: *Electrochemical Methods*. XIV + 425 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 11.00.
- Preparative Inorganic Reactions.* Herausgegeben von W. L. JOLLY. Vol. 6: 254 Seiten. Vol. 7: 218 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden pro Band £ 8.25.
- The Theory of Optical Activity.* Von D. J. CALDWELL und H. EYRING. Interscience Monographs on Physical Chemistry. Herausgegeben von I. PRIGOGINE. VII + 244 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 7.00.
- Emission Spectrochemical Analysis.* Von M. SLAVIN. Chemical Analysis, Vol. 36. Herausgegeben von P. J. ELVING und I. M. KOLTHOFF. XI + 254 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 7.75.
- Photochromism.* Herausgegeben von G. H. BROWN. Techniques of Chemistry, Vol. 3. Herausgegeben von A. WEISSBERGER. XII + 853 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 22.25.
- Plant Lipid Biochemistry.* Von C. HITCHCOCK und B. W. NICHOLS. Experimental Botany, Vol. 4. Herausgegeben von J. F. SUTCLIFFE und P. MAHLBERG. XIII + 387 Seiten. Academic Press, London/New York 1971. Gebunden £ 6.50.
- Catenanes, Rotaxanes and Knots.* Von G. SCHILL. Organic Chemistry, Vol. 22. Herausgegeben von A. T. BLOMQUIST. X + 192 Seiten. Academic Press, London/New York 1971. Gebunden £ 11.00.
- Laser Raman Spectroscopy.* Von M. C. TOBIN. Chemical Analysis, Vol. 35. XII + 171 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 6.50.
- Symmetry, Orbitals and Spectra.* Von M. ORCHIN und H. H. JAFFÉ. XIII + 396 Seiten. Verlag Wiley-Interscience, New York/London 1971. Gebunden £ 7.70. – *Supplement for Symmetry, Orbitals and Spectra.* Problems and Answers. VII + 220 Seiten. Broschiert £ 2.80.
- Fundamental Chemical Equilibria. Nonionic—Ionic.* Von K. B. MORRIS. X + 110 Seiten. Verlag Gordon and Breach New York/London/Paris 1971. Gebunden £ 5.25.
- Reaction Mechanisms in Sulphuric Acid and Other Strong Acid Solutions.* Von M. LILIER. Organic Chemistry, Vol. 23. Herausgegeben von A. T. BLOMQUIST. XIII + 350 Seiten. Academic Press, London/New York 1971. Gebunden £ 6.00.

## Mitteilungen aus Industrie und Handel

### Mettler-Waagen im Einsatz gegen Luftverunreinigung und Wasserverschmutzung

In den letzten Jahren wurden verschiedene Verfahren entwickelt, um den hauptsächlichsten Erregern von Luftverunreinigungen auf die Spur zu kommen. Die gravimetrischen Untersuchungsmethoden zeichnen sich hierbei besonders durch ihre Einfachheit und Zuverlässigkeit aus.

#### Die Messung des Staubbiederschlages

Die Menge des je Flächen- und Zeiteinheit anfallenden Staubes (g je m<sup>2</sup> und Zeit) wird folgendermaßen bestimmt: Im betroffenen Gebiet werden offene Schalen, Gefäße, Klebefolien, Platten u. dgl. ausgelegt. Diese Sammler nehmen nun allen Staubbiederschlag auf. Nach einer bestimmten Zeit werden sie eingezogen. Im Labor wird die Menge des Niederschlages durch Eindampfen, Trocknen und nachfolgendes Wägen bestimmt. Das erhaltene Resultat wird nachher von der Fläche des Sammlers auf einen Quadratmeter umgerechnet. Dies ist wohl das einfachste Verfahren, um genaue Werte zu erhalten.

#### Die Messung des Feinstaubgehaltes von Luft

Der Feststoffgehalt von Luft wird ausgedrückt in Menge je Kubikmeter (g/m<sup>3</sup>).

#### Die Filterprobe

Durch tarierte Filter aus Papier, Cellulose, Asbest, Glas- oder Kunststoff-Fasern wird mittels eines Gebläses Luft gesaugt. Anschließend wird die vom Filter aufgenommene Staubmenge durch Wägen bestimmt. Bei Filtern aus Kunststoff-Fasern kann in bestimmten Fällen auch der Filter gelöst und die Staubmenge durch Zentrifugieren und nachfolgendes Wägen ermittelt werden.

#### Elektroabscheider

Die in der Luft enthaltenen Staubteilchen werden einseitig aufgeladen und setzen sich auf einer entgegengesetzt geladenen, tarierten

Elektrode ab. Aus der Menge des abgesetzten Staubes und dem untersuchten Luftvolumen ergibt sich die Staubkonzentration (g/m<sup>3</sup>). Um die relativ kleinen Staubmengen trotz der schweren Sammelgefäße sicher bestimmen zu können, braucht man spezielle Waagen. Mettler entwickelte mit der H 34 eine Analysenwaage, die alle diese Voraussetzungen erfüllt. Die Höchstlast von 170 g, die Kompakt-Digitalablesung bis 0,1 mg, die Schnelltarierung im optischen Bereich, die separate Taragewichtsanzeige sowie die bequem angeordneten Bedienungsorgane werden ihr einen Platz in jedem Luftanalysenlaboratorium sichern.

Zu jeder Kläranlage gehört eine Mettler-Waage für zwei ganz spezifische Tests.

Die *Schlammprobe* gibt Auskunft über den Zustand und die Belastung des Belebtschlammbeckens. In kleine austarierte oder gewogene Schalen wird Schlamm eingefüllt und gewogen. Dann wird der Schlamm getrocknet, zurückgewogen und so der prozentuale Anteil von Feststoffen im Belebtschlamm festgestellt. Dann wird der Trockenschlamm eine halbe Stunde bei 650°C geglüht. Nach dem Abkühlen werden die noch übriggebliebenen mineralischen Bestandteile der Feststoffe des Belebtschlammes gewogen. Die Differenz zur Gesamtschlammmenge ergibt den Bestand an organischen Stoffen und damit Auskunft über die ungefähre Anzahl von Bakterien in einer bestimmten Menge Belebtschlamm. Auf diese Art erhält man ein gutes Bild von der Belastung der Anlage.

In der *Filterprobe* wird festgestellt, wieviel Feststoffe sich noch im geklärten Wasser befinden. Kleine Papierfilter werden gewogen oder austariert, dann wird je ein Liter geklärtes Wasser filtriert, die Filterpapiere werden getrocknet und zurückgewogen.

Alle diese Arbeiten lassen sich mit einer P1200 einfach und sicher ausführen. Um aber bei gleicher prozentualer Genauigkeit mit kleineren Mengen und damit rascher arbeiten zu können, haben viele Kläranlagen Waagen im Milligrammbereich verlangt.

### Drehströmungsentstauber DSE oder Hochleistungszyklon?

Was ist DSE = Tornadik? – Der Tornadik ist ein reiner aerodynamischer Gegenströmungs-Staubabscheider mit zwei Strömungen, die einen hohen Abscheidegrad zur Folge haben. Er dient bei der Reinhaltung der Luft dem Schutz der Umwelt und verbessert menschliche Arbeitsbedingungen. Wirtschaftlich erleichtert er den Einsatz in der Industrie durch Wiedergewinnen von verwertbarem, oft teurem Nutzstaub. Wann Hochleistungszyklon, wann Drehströmungsentstauber DSE = Tornadik?

In einem sehr lesenswerten Artikel in *Verfahrenstechnik 5* (1971) Nr. 8 weisen Prof. Dr. P. SCHMIDT und Ob.-Ing. KLEIN nach, daß bei gleichem Energieaufwand der Staubabscheidegrad eines DSE höher ist als bei Hochleistungszyklonen. Sonderdrucke dieses Aufsatzes sind erhältlich bei BOESCH, Ingenieur-Büro, Bahnhofstraße 30, 8702 Zollikon.

Der DSE bietet dem Verfahreningenieur neue Möglichkeiten, denn er hat ja neben dem Rohgasstrom noch den Hilfsgasstrom, und dieser kann mit anderen physikalischen Eigenschaften gewählt werden als der Rohgasstrom (verstaubte Luft). Er kann trockener oder feuchter (hoher Abscheidegrad), kälter oder heißer (Trocknungseffekt) gewählt werden oder verschiedene chemische Zusammensetzung aufweisen (Reaktionsapparat).

### Die Schweizerische Sprengstoff-Fabrik AG (SSF) in Dottikon

hat sich in den letzten Jahren vermehrt auf die Fabrikation *hochwertiger organischer Zwischenprodukte* für die Verwendung in der *Pharma-, Farbstoff-, Agro-, Riechstoff- und Photochemikalienindustrie* verlegt und hat im Zuge dieser Entwicklung ihre Kapazität wesentlich ausgebaut. Bekanntlich besitzt Dottikon langjährige Erfahrung auf dem Gebiete der *Nitrifizierung, (Hochdruck-) Hydrierung, Salpetersäure-Oxydation, Natriumkondensation, Ringschlüsse, Veresterungen usw.* Nach eigenen Verfahren wurden kürzlich folgende Substanzen in hoher Reinheit im Pilot-Plant-Maßstab hergestellt und neu auf den Markt gebracht:

|                             |                                   |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| p-Äthylanilin               | 3-Methylcyclopentanon             |
| m-Aminophenyläthanol-1      | 3,4-Methylenedioxyanilin          |
| Cyclohexylessigsäure        | 3-Nitrozimtsäure                  |
| 3,6-Diaminodurool           | Piperidin-4-carbonsäureäthylester |
| 2,6-Diaminotoluol, reinst   | (Isonipicotinsäureäthylester)     |
| 2,4-Dinitrophenylessigsäure | a,a,a-Trifluor-m-kresol           |
| 3-Methyladipinsäure         | (m-Hydroxybenzotrifluorid)        |

