

genkrebses (nach Freudenberg bei Männern 2,7fach seit 1930) und dem Benzpyren-Gehalt im Tabakteer, sowie in den Auspuffgasen von Motoren (Stadtluft), ist noch nicht mit Sicherheit erwiesen. Wohl ist der Zusammenhang zwischen übermäßigem Zigarettenrauchen (Inhalieren) und einer Häufigkeit von Lungentumoren evident.

Für eine Krebsgefährdung des Menschen durch Farbstoffe liegen bisher nur tierexperimentelle Belege vor. Sowohl Vertreter der fettlöslichen als auch der wasserlöslichen Azofarbstoffe, ebenso auch der Triphenylmethan- und Xanthen-Farbstoffe haben sich in Fütterungs- und Injektionsversuchen an Ratten als cancerogen erwiesen. Für die Auslösung cancerogener Effekte durch Kunststoffimplantation an Tieren scheint die physikalische Form des Implantates von weitgehendem Einfluß zu sein (H. Nothdurft, 1955).

Für alle diese exogenen Krebsnoxen ist charakteristisch eine lange Latenzzeit (Zeit von der ersten Berührungnahme bis zum Auftreten der Krankheit) von einem bis zu über 30 Jahren. Bei  $\beta$ -Naphthylamin genügen schon wenige Monate, die im späteren Alter zu einem Blasenkrebs führen können.

Die Schutzmaßnahmen der Industrie bestehen, außer in apparativer Sicherung, in dem direkten Schutz des arbeitenden Menschen. Besonders bewährt hat sich ein täglicher völliger Wäsche- und Kleiderwechsel und zur frühzeitigen Erkennung einer Blasenerkrankung die Kontrolle der Harnausscheidung auf Krebszellen nach Papanicolaou.

[VB 900]

## GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 14. Februar 1957

G. V. SCHULZ, Mainz: Entartete Reaktionsformen der Polymerisation in hochkonzentrierten Systemen.

Der Polymerisationsverlauf von Polymethylmethacrylat bei etwa 90 % Umsatz läßt sich quantitativ unter den Voraussetzungen verstehen, daß die Geschwindigkeitskonstanten für Start, Wachstum, Abbruch und Übertragung bis zu hohen Umsätzen praktisch unverändert bleiben, daß jedoch der Kettenabbruch in den Bereich der Diffusionskontrolle gerät. Die Diffusionskonstanten, die unter dieser Voraussetzung berechnet werden, stimmen mit experimentellen Werten befriedigend überein. Bei der Styrol-Polymerisation setzt die Diffusionskontrolle erst bei einem höheren Umsatz ein als beim Polymethyl-methacrylat und führt danu zu einem wesentlich schwächeren Beschleunigungseffekt. Dazu kommt, daß beim Polystyrol gegen Ende der Polymerisation der Gewichtsdurchschnitt des Polymerisationsgrades sehr stark anwächst, was auf Molekelverzweigung beruht. Wird die Polymerisation unterhalb der Einfriertemperatur vorgenommen, dann bleibt sie bei dem Monomerengehalt stehen, der die Einfriertemperatur des Systems auf die Reaktionstemperatur herabsetzt. Bei diesem Umsatz ist die Diffusion des Monomeren durch die glasige Erstarzung des Systems blockiert und es findet kein Umsatz mehr statt. Bei Polykondensationen spielen die hier geschilderten Vorgänge voraussichtlich keine Rolle; speziell der Einfluß der Diffusion kann wegen der Langsamkeit der Kondensationsreaktion kein entscheidendes Ausmaß erreichen.

[VB 904]

## Münchener Chemische Gesellschaft

am 29. Januar 1957

A. ROEDIG, G. MÄRKI und S. SCHOEDEL, Würzburg: Synthese und Reaktionsweise von ungesättigten Polychloraldehyden.

Tief temperaturreduktion ( $-70^{\circ}\text{C}$ ) von Carbonsäureestern mit  $\text{LiAlH}_4$  gab  $\alpha,\beta$ -Dichlor-acrolein, Trichlor-acrolein<sup>1)</sup>, Perchlor-propional, Perchlor-pentadienal und 3-H-Tetrachlor-pentadienal in guten Ausbeuten. Konjugiert-ungesättigte Polychloraldehyde neigen dazu, bei den üblichen Aldehyd-Reaktionen mit N-Basen und aktiven Methylen-Verbindungen Chlor-Atome mit in die Reaktion einzubeziehen.

Trichlor-acrolein gibt mit Aceton, Acetophenon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, zahlreichen anderen Methylen-Komponenten und offenkettigen 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen, in Gegenwart von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Borfluorid-Ätherat oder  $\text{AlCl}_3$  normale Kondensationsprodukte:

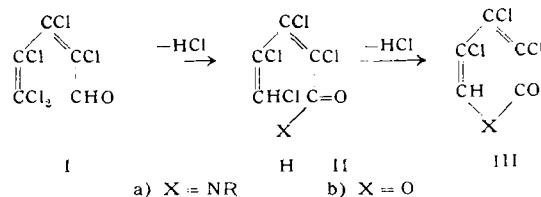


Sehr reaktionsfähige cyclische 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen (Dihydro-resorcin, Dimedon) reagieren jedoch im Molverhältnis 1:1 ausschließlich unter Abspaltung von 2 Mol HCl. Dieser Reaktionsverlauf ist, wenn auch erschwert, u. a. mit Indandion-(1,3),  $\alpha$ -Tetralon, 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon, 3-Oxythio-naphthen-

<sup>1)</sup> A. Roedig u. E. Degener, Chem. Ber. 86, 1469 [1953].

sulfon und Barbitursäure zu beobachten. Trichlor-acrolein bietet also eine Möglichkeit, cyclischen Methylen-Verbindungen einen  $\alpha$ - (oder  $\gamma$ -)Pyron-Ring anzukondensieren.

Perchlor-pentadien (I) liefert im Gegensatz zum Trichlor-acrolein<sup>2)</sup> nur mit p-Nitro- und 2,4-Dinitro-phenylhydrazin normale Aldehyd-Derivate. Mit Ammoniak, Methylamin, Anilin, Hydrazin, Phenylhydrazin, Semicarbazid und anderen N-Basen entstehen primär Säureamide (IIa), die thermisch sehr labil sind und leicht in die Pyridone (IIIa) übergehen. Dementsprechend wird der Aldehyd durch Säuren und schwache Alkalien fast quantitativ hydrolysiert zu 5-H-Tetrachlor-pentadiensäure (IIb), die leicht ein weiteres Mol HCl unter Bildung von 3,4,5-Trichlor-pyron-(2) (IIIb) verliert.



a)  $\text{X} = \text{NR}$       b)  $\text{X} = \text{O}$

Die Konstitution von IIb wird durch das analoge Verhalten der Perchlor-pentadien-säure und ihrer Amide gestützt, die beim Erhitzen den Ring zu Perchlor-pyron-(2) bzw. Perchlor-pyridonen-(2) schließen.

Die hohe Säure- und Basenempfindlichkeit von I erlaubt nur die Kondensation mit sehr reaktionsfähigen Methylen-Komponenten (wie Dimedon), die schon ohne Katalysatoren genügend rasch reagieren.

Der wahrscheinliche Mechanismus des eigenartigen, intramolekularen Redoxvorganges, der vom Aldehyd (I) zur Säure (IIb) bzw. deren Derivaten (IIa) führt, wurde diskutiert. Offenbar hängt das Eintreten der unter Umlagerung verlaufenden Reaktionen weitgehend von den sterischen Verhältnissen ab. Beim 3-H-Tetrachlor-pentadienal, das seinem UV-Spektrum und Modellbetrachtungen zufolge, nur noch eine geringfügige Konjugationsstörung aufweist (siehe sterische Mesomeriehindernis von Polychlor-polyenen<sup>3)</sup>), bleiben diese aus. Soweit es sich bisher übersehen läßt, gibt dieser Aldehyd mit N-Basen und aktiven Methylen-Verbindungen normale Derivate (unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung). [VB 906]

## Chemisches Kolloquium der T. H. Karlsruhe

am 13. Dezember 1956

ERNST BAYER, Geilweilerhof: Spezifische Metallbindung durch Komplexbildner.

Die Metallbindung komplexbildender Gruppierungen<sup>4,5)</sup> wurde untersucht und makromolekulare Verbindungen mit komplexbildenden Liganden als reaktiven Gruppen synthetisiert. Ausgehend von der Komplexbildung durch Schiffsche Basen aus o-Aminophenolen und Dialdehyden<sup>6)</sup> wurden durch Kondensation von 2,6-Diamino-p-kresol bzw. 2,4,6-Triaminophenol und Glyoxal makromolekulare Komplexbildner erhalten. Die braunschwarzen, in Wasser und organischen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindungen sind in ihrem Komplexbildungsvermögen dem Glyoxal-di(o-aminophenol)<sup>6)</sup> vergleichbar. Durch die makromolekularen Schiffschen Basen gebundene Schwermetalle, z. B. Uran und Nickel lassen sich mittels verdünnter Mineralsäuren quantitativ wieder eluieren. Die Aufnahme und Wiederabspaltung von Metallen läßt sich mit ein und dem gleichen Produkt aufeinanderfolgend oftmals wiederholen. Diese Verbindungen sind demnach, gleich Ionenaustauschern, zu Metalltrennungen verwendbar. Da nur Kupfer, Uran, Nickel und Kobalt fest gebunden werden und sämtliche Alkali- und Erdalkali-Ionen nicht angelagert werden, ist die Metallbindung der makromolekularen Schiffschen Basen selektiver als die der Ionenaustauscher. Die Spezifität wird noch dadurch gesteigert, daß die meisten Schwermetalle, wie z. B. Zink, Cadmium, Mangan usw. unterhalb  $\text{pH} 5$  nicht mehr nennenswert gebunden werden. Nickel kann schon durch Acetat-Puffer ( $\text{pH} = 3,4$ ) eluiert werden, Uran durch verdünnte Mineralsäure vom  $\text{pH} 2,2$  und Kupfer bei  $\text{pH} 1,8$ . Auf Grund der unterschiedlichen Stabilität der komplexen Bindung sind Metalltrennungen möglich. Maximal können die Kondensationsprodukte aus Triaminophenol und Glyoxal bis zu 30 % U bzw. bis zu 15 % Cu binden. Die Metalltrennungen gelingen im Säulenfiltrationsverfahren und in Suspension. [VB 901]

<sup>2)</sup> A. Roedig u. H. J. Becker, Liebigs Ann. Chem. 597, 214 [1955].

<sup>3)</sup> A. Roedig u. K. Kiepert, Chem. Ber. 88, 733 [1955].

<sup>4)</sup> H.-J. Bielig, E. Bayer, L. Califano u. L. Wirth, Publ. Staz. Zool. Napoli 25, 26 [1953].

<sup>5)</sup> E. Bayer, Experientia 12, 365 [1956].

<sup>6)</sup> E. Bayer, diese Ztschr. 69, 107 [1957].