

GDCh-Ortsverband Südwürttemberg

Tübingen, am 16. Dezember 1960

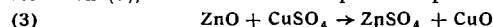
G.-M. SCHWAB, München: *Chemisches Reaktionsvermögen dotierter anorganischer Verbindungen.*

Nach der Theorie von C. Wagner ist bei Reaktionen der Typen (1) oder (2) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion eines oder mehrerer Ausgangsstoffe (Ionen) durch die gebil-

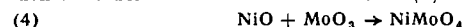


dete Produktschicht. Hiernach würde ausschließlich die Beweglichkeit der diffundierenden Teilchenart in der Produktphase maßgebend sein.

Modifiziert man die Beweglichkeit bestimmter Ionen im Gitter eines Ausgangsstoffes durch Dotieren mit geringen Beimengungen fremder Ionen, so tritt eine Beeinflussung der Geschwindigkeit einer Pulver-Reaktion dieses Stoffes mit einem anderen auf. So kann in Zinkoxyd die Zahl der beweglichen Zink-Ionen auf Zwischengitterplätzen durch Zuschlag von Lithiumoxyd vergrößert, durch Zuschlag von Galliumoxyd verkleinert werden. Bei der Reaktion (3), die sich remissionsspektroskopisch verfolgen läßt,

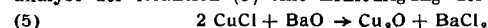


zeigt das lithium-dotierte Zinkoxyd eine niedrigere Schwellentemperatur und geringere Aktivierungsenergie als das undotierte; das gallium-haltige Oxyd verhält sich entgegengesetzt. Ebenso kann in Nickeloxyd die Zahl der Kationen-Leerstellen durch Zugabe von Lithiumoxyd vermindert und durch Chromoxyd vermehrt werden. Bei der Pulver-Reaktion (4) wird wiederum die



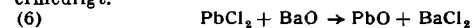
Reaktionsgeschwindigkeit in dem Sinne beeinflusst, daß eine Vermehrung der Leerstellen eine Beschleunigung und eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie bewirkt. Nur erzeugt diesmal auch Lithiumoxyd trotz der Verminderung der Leerstellen eine gewisse Herabsetzung der Aktivierungsenergie, offenbar wegen der höheren Beweglichkeit der gebildeten Acceptoren, nämlich der Ionen Ni^{3+} , welche einen sehr kleinen Radius besitzen.

Ähnlich wie diese halbleitenden Oxyde verhalten sich auch reine Ionenleiter. In Kupfer(I)-chlorid erhöht Zugabe von Chloriden höherwertiger Kationen die Zahl der Kationen-Leerstellen, Zugabe von Kupfer(I)-Salzen mehrwertiger Anionen vermehrt die Zahl der Kupfer(I)-Ionen auf Zwischengitterplätzen. Beides erhöht die Leitfähigkeit. In beiden Fällen zeigt die differentielle Thermoanalyse der Reaktion (5) eine Erniedrigung der Reaktionstem-



peratur, die der Ladungsdifferenz zwischen ersetztem und ersetzendem Ion proportional ist.

Auch ein Anionenleiter, das Bleichlorid, zeigt analoge Erscheinungen. Hier erhöhen zwei- und dreiwertige Anionen oder einwertige Kationen die Zahl der Anionen-Leerstellen. Gleichzeitig wird die Reaktionstemperatur der Umsetzung (6) entsprechend erniedrigt.



Besonders eindrucksvoll ist die Beobachtung des Kirkendall-Effekts, der in den genannten Beispielen zeigt, daß ausschließlich $CuCl$ und $PbCl_2$ die beweglichen Komponenten sind, die sich über die ursprüngliche Pastillengrenze hinweg zu der anderen hin bewegen. Die Reaktionsprodukte entstehen ausschließlich in dem

ursprünglichen Raum des BaO . Offenbar muß bei Pulverreaktionen die Theorie einer Diffusion durch kompakte Produktschichten hindurch weitgehend durch die Hüttigschen Auffassungen einer Umhüllung durch Oberflächendiffusion ersetzt oder doch ergänzt werden. [VB 400]

GDCh-Ortsverband Wuppertal-Elberfeld

am 9. November 1960

E. WERLE, München: *Kinine und ihre physiologische und pathologische Bedeutung.*

Kinine sind Stoffe des tierischen Organismus, die pharmakologisch gekennzeichnet sind durch ihre Fähigkeit, gewisse glattmuskulige Organe (z. B. Uterus und Darm) zur Kontraktion zu erregen, Blutgefäße zu erweitern, die Kapillarpermeabilität zu erhöhen und Schmerz zu erzeugen, wenn sie mit Schmerz-Nervenfaser in Berührung kommen¹⁾. Im Säugetier werden sie aus Globulinen des Blutplasmas enzymatisch freigelegt (z. B. durch Kallikrein, Trypsin, Schlangengift). Ein Kinin entsteht auch beim Versetzen von Colostrum mit Kallikrein, mit Trypsin oder mit Blutserum^{1,2)}.

Bei der Freilegung der Kinine werden wahrscheinlich esterartige Bindungen gespalten. Die synthetische Modellschubstanz Benzoylarginin-äthylester (I) wird durch die genannten Enzyme zu Benzoylarginin und Alkohol hydrolysiert. Die Freisetzung von Kininen wird durch I kompetitiv gehemmt; andererseits wird die Spaltung von I und die Kininbildung durch spezifische Inhibitoren für Kallikrein und Trypsin gehemmt³⁾. Anhand dieser Feststellungen konnte eine spektrophotometrische Methode zur quantitativen Kallikrein-Bestimmung ausgearbeitet werden, die den Tierversuch entbehrlich macht³⁾.

Kinine (Kallidin, Bradykinin; Bradykinin ist ein Nonapeptid der Zusammensetzung: Arg-Pro-Gly-Phe-Ser-Pro-Phe-Arg⁷⁾) sind beteiligt am Zustandekommen der funktionellen Hyperämie der Mundspeichel-, der Schweißdrüsen und der Bauchspeicheldrüse. Sie sind bei gewissen Schmerzzuständen z. B. in der Rückenmarksflüssigkeit oder im subcutanen Gewebe, ferner bei gewissen Schockformen im Blut nachweisbar¹⁾.

Wie das Enzym Renin (aus Niere) bei i.v.-Injektion durch Spaltung eines Globulins des Blutplasmas blutdrucksteigernd wirkt, indem es ein gefäßverengerndes Polypeptid (Angiotensin, Oktapeptid der Zusammensetzung: Asp-Arg-Val-Tyr-Ileu-His-Pro-Phe¹⁾) freisetzt, so wirken Extrakte aus Submandibularisdrüsen von weißen Mäusen sehr stark vasopressorisch⁴⁾ durch Spaltung eines Globulins und Freisetzung einer niedermolekularen Substanz, die dem Angiotensin gleicht⁵⁾. Es gibt Hinweise dafür, daß die Submandibularisdrüsen höherer Säugetiere (Kaninchen, Hund und Schwein) und auch die des Menschen ein ähnlich vasopressorisch wirkendes Enzym enthalten wie die der weißen Maus⁶⁾. [VB 398]

¹⁾ M. Schachter: Polypeptides which affect Smooth Muscles and Blood Vessels. Pergamon Press, London 1960.

²⁾ E. Werle u. I. Trautschold, Z. Biologie 112, 169 [1960].

³⁾ E. Werle u. I. Trautschold, unveröffentl.

⁴⁾ E. Werle, R. Vogel u. L. F. Gödel, Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 230, 236 [1957].

⁵⁾ E. Werle, unveröffentl.; H. Turrian, Helv. physiol. Acta 18, 259 [1960].

⁶⁾ E. Werle, Naturwissenschaften, im Druck.

⁷⁾ D. F. Elliott, G. P. Lewis u. E. W. Horton, Biochem. biophys. Res. Commun. 3, 87 [1960].

Rundschau

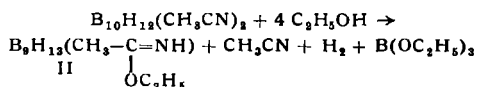
Untersuchungen zur Struktur des Protons. Die elastischen Streuexperimente energiereicher Elektronen am Proton, welche seit mehreren Jahren in Stanford am Linearbeschleuniger ausgeführt wurden, lieferten kürzlich neue Aufschlüsse. Darüber wurde auf der 10. Internationalen Konferenz für Hochenergie-Physik in Rochester im Staate New York von Prof. R. Hofstadter der Universität Stanford/Californien berichtet. Die Winkelverteilung elastisch am Proton gestreuter Elektronen wurde bei einer Reihe von Energien zwischen etwa 600 und 900 MeV bis zu Streuwinkeln von 145° gemessen. Zu diesem Zweck wurden Polyäthylen-Proben mit monoenergetischen Elektronen des 1 GeV-Linearbeschleunigers bestrahlt, und die unter einem beliebig vorwählbaren Winkel elastisch am Proton gestreuter Elektronen mit einem 1 GeV/c magnetischen Spektrometer ausgeblendet und gezählt. Die gemessenen absoluten Wirkungsquerschnitte und deren Winkel- und Energieabhängigkeit liefern nach Rosenbluth recht detaillierte Aufschlüsse über die Verteilung der elektrischen Ladung und des magnetischen Moments im Innern des Protons. Frühere Messungen am Proton von Hofstadter und Mitarbeitern, denen zufolge der mittlere quadratische elektrische und magnetische Radius

des Protons etwa $[(0,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-13} \text{ cm}]^2$ beträgt, konnten bestätigt werden. Während jedoch früher eine etwa exponentielle radiale Verteilung von magnetischem Moment und elektrischer Ladung angenommen werden mußte, konnte jetzt gezeigt werden, daß die elektrische Ladung des Protons und der damit verknüpfte normale Anteil des magnetischen Moments mehr im Innern des Protons konzentriert ist, als für eine exponentielle Verteilung zu erwarten wäre. Dagegen ist der anomale Anteil des magnetischen Moments, welcher seinen Ursprung nach den heutigen theoretischen Vorstellungen in einer Mesonenwolke hat, welche das Dirac-Proton umgibt, über ein nicht unwesentlich größeres Volumen verschmiert. Experimentell äußert sich dies darin, daß der Formfaktor F_1 , welcher mit der elektrischen Struktur des Protons verknüpft ist, mit wachsender Energie und mit wachsendem Streuwinkel wesentlich schwächer abklingt als der Formfaktor F_2 , der mit dem anomalen oder Pauli-Anteil des magnetischen Momentes des Protons verknüpft ist. Messungen, welche noch detailliertere Aussagen liefern dürften, werden gegenwärtig in Stanford durchgeführt. — (2 MB).

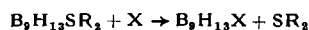
(Rd 471)

Ionenaustauschermembranen bei coulometrischen Bestimmungen. Wenn man eine Silbernitrat-Lösung durch eine Anionenaustauschermembran von einer NaCl-Lösung trennt, in welche ein als Kathode geschaltetes Platinblech taucht und ferner die Silbernitrat-Lösung durch eine Salzbrücke mit der zugehörigen Anode verbindet, so wird die von der einen zur anderen Elektrode fließende Strommenge die Menge an Chlor-Ionen bestimmen, welche aus der NaCl-Lösung durch die Membran in die Silbernitrat-Lösung übergeführt wird. Je nachdem, ob man nun Anionen- oder Kationen-austauschermembranen verwendet, können so, wie R. B. Hanselman und L. B. Rogers zeigten, auch in einer Reihe von Fällen, coulometrische Titrations ausgeführt werden, bei denen dieses unter Verwendung konventioneller Arbeitstechniken nicht oder nur schwierig möglich ist. Als Beispiele werden Titrations unter Verwendung folgender Ionen beschrieben: Cl^- , Br^- , J^- , Dihydrogen-äthylendiamintetraacetat, OH^- , H^+ , Ag^+ , Ca^{++} . Aus verschiedenen Gründen, besonders wegen der z. Z. noch nicht vollkommenen Ladungsselektivität der Austauschermembrane weicht die Stromausbeute (90–105 %) merklich vom theoretischen Wert ab, doch können die Ergebnisse im allgem. mit einer Abweichung von weniger als 2 % reproduziert werden. (Analytical Chemistry 32, 1240 [1960]). —Bd. (Rd 503)

Derivate des Nonaborans-15, B_9H_{15} , wurden von M. F. Hawthorne, B. M. Graybill und A. R. Pitochelli durch solvolytischen Abbau von Decaboran-14-Derivaten gewonnen. Behandelt man $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{SR}_2)_2$ mit Äthanol, so erhält man $\text{B}_9\text{H}_{15}(\text{SR}_2)$ (I). Ähnlich entsteht aus dem Acetonitril-Addukt $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{CH}_3\text{CN})_2$ das Imido-

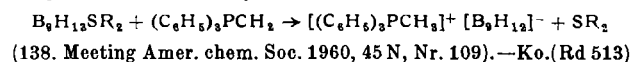


ester-Addukt II. Der Thioäther-Ligand in I läßt sich durch andere Liganden ersetzen. Das Diäthylamin-Addukt $\text{B}_9\text{H}_{15}\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$



(X = CH_3CN , R_3N , R_2NH , RNH_2 , R_3NCN , $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$)

konnte auch durch saure Hydrolyse des Anions $[\text{B}_{10}\text{H}_{13}\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^-$ dargestellt werden. Behandelt man I mit Triphenylphosphinmethyliden oder Trimethylammonium-methylid, so entsteht unter SR_2 -Abspaltung das Anion $\text{B}_9\text{H}_{15}^-$, z. B.

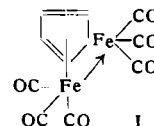


Dipyridin-Komplexe von Astatin (I) stellten J. J. C. Schals und A. H. W. Aten jr. dar. Astatin (durch Bestrahlung von Bi_2O_3 mit 42 MeV- α -Teilchen erhalten) wurde mit Jod als Träger in Chloroform gelöst und zu einer Lösung von Dipyridino-silberperchlorat in $\text{CHCl}_3/\text{Pyridin}$ gegeben. Dann wurde festes Jod eingetragen, nach beendeter Reaktion AgJ abfiltriert und Dipyridinojod(I)-perchlorat zusammen mit dem analogen Astatin(I)-Komplex durch Zugabe von Äther gefällt. Das Astatin:Jod-Konzentrationsverhältnis ist im Komplex gegenüber der ursprünglichen Lösung um einen Faktor von etwa 3 erhöht, d. h. der At-Komplex wird bevorzugt gebildet. Ähnlich wurde auch das Nitrat dargestellt. (J. inorg. nucl. Chem. 15, 197 [1960]). —Ko. (Rd 472)

Polymere mit Si—O—As-Bindungen stellten B. L. Chamberlain und A. G. MacDiarmid erstmalig dar. Aus Kaliumdihydrogenarsenat im Überschuß und Diphenyl-siliciumdichlorid bei Zimmertemperatur in Äther wurde die feste Verbindung $(\text{HO})_2\text{As}(\text{O})[\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OAs}(\text{O})(\text{OH})]_x\text{OH}$ (I) gewonnen, die mit Wasser hydrolysierte und nach 64 h 48 % an Gewicht verloren hatte. Beim Erhitzen über 120 °C entsteht ein glasiges harzartiges Material. In konzentrierter ätherischer Lösung scheidet I allmählich Arsensäure ab und geht in ein Polymer über, das der Zusammensetzung $[\text{—OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OAs}(\text{O})(\text{OH})\text{—}]_x$ sehr nahe kommt. Das bei der gemeinsamen Hydrolyse von AsCl_3 und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ entstehende Tris(triphenylsilyl)arsenit, Fp = 190 °C, ließ sich im Ölpumpenvakuum bei 351 °C unzersetzt destillieren, während aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ und KH_2AsO_4 dargestelltes Tris(triphenylsilyl)arsenat nicht destillierbar war und sich bei 290 °C rasch zersetzte. Bei der gemeinsamen Hydrolyse von AsCl_3 und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$ bildete sich das bekannten Bor- und Antimon-Verbindungen entsprechende $\text{As}[\text{OSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_x\text{As}$, Fp 195 °C. (J. Amer. chem. Soc. 82, 4542 [1960]). —Se. (Rd 493)

Platin- und Rhodium-carbonylfluoride synthetisierte erstmals D. W. A. Sharp. Bei Einwirkung von CO unter Druck auf Pt(IV)-fluorid entstand ein Gemisch, aus dem durch Sublimation bei ca. 70 °C im Vakuum eine blaßgelbe Verbindung erhalten wurde, die in Übereinstimmung mit den IR-Messungen Pt-Dicarbonyl-octafluorid, $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{F}_8$, darstellte. Die Verbindung ist extrem reaktionsfähig, hydrolysiert in feuchter Luft und setzt aus KJ-Lösungen Jod frei. Lösungen in Benzol und Chloroform sind unbeständig und lichtempfindlich. Rh(IV)-fluorid reagierte mit CO zu orangefarbenem Rh-dicarbonyl-trifluorid, $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{F}_3$, das bei Raumtemperatur im Vakuum flüchtig ist. Die Verbindung liegt als Dimeres vor und ist stabiler als das Pt-Derivat. Die beiden Verbindungen stellen anscheinend keine Komplexe von COF_2 dar, da sie leicht hydrolysiert werden und keine C—F-Banden im IR besitzen. (Proc. chem. Soc. 1960, 317). —Ma. (Rd 476)

Die Einwirkung von Fe-Carbonylen auf Thiophen untersuchten H. D. Kaesz, R. B. King, T. A. Manuel, L. D. Nichols und F. G. A. Stone. Nach Extraktion von $\text{Fe}_2(\text{CO})_{12}$ mit siedendem Thiophen im Soxhlet (15 h) unter N_2 wurde aus dem eingedampften Filtrat durch Chromatographie an Al_2O_3 (aus Pentan) eine orangefarbene Verbindung, $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Fe}_3\text{O}_6$, Fp 52–54 °C, isoliert (Ausbeute 5 %), der auf Grund des IR-Spektrums Konstitution I zukommt, und die anscheinend mit einer kürzlich beschriebenen, aus Acetylen und Fe-Carbonylen erhaltenen Verbindung identisch ist. Mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ entstand die gleiche Verbindung. Die Bildung von I steht vermutlich mit dem Mechanismus von Metall-Entschwefelungen in Zusammenhang. (J. Amer. chem. Soc. 82, 4749 [1960], vergl. J. inorg. nucl. Chem. 10, 250 [1959]). —Ma. (Rd 478)



Akute gewerbliche Dichromat-Vergiftung. Über zwei tödlich verlaufene Betriebsunfälle, bei denen die Verunglückten mit 90 bis 100 °C heißer, 50 % Alkalidichromat-Lösung verätzt wurden, berichten K. W. Fritz, P. Böhm, G. Buntru und C. H. Löwen. Die Verbindungen des 6-wertigen Chroms sind schwere Gifte. Wahrscheinlich ist die bisher angenommene tödliche Dosis für Kaliumdichromat (6–8 g) viel zu hoch, und muß mit weniger als 1 g angegeben werden. Über den Wirkungsmechanismus ist man sich noch nicht völlig im Klaren. Die Giftigkeit von Chromsäure, CrO_3 , soll vorwiegend auf ihrer Säurewirkung, die der Alkalidichromate vorwiegend auf ihrer stark oxydierenden Wirkung beruhen. Beide sind Eiweißfällungsmittel und daher allgemeine Zellgifte. Hauptsächlich geschädigt werden die Nieren und das Gehirn. Die künstliche Niere zur extrakorporalen Dialyse muß sehr früh angewendet werden, wenn die Behandlung Erfolg haben soll. Die erste Maßnahme bei Verätzungen müssen gründliche, wiederholte Bäder (Bereitstellung von Sprungbadewannen in der Chrom-Industrie!) sein, dann müssen alle, auch die wenig betroffenen scheinenden Hautstellen in einer chirurgischen Klinik excidiert werden, danach kommt die Anwendung der künstlichen Niere in einer internen Klinik. Gewarnt wird vor einer Behandlung mit Versenaten (Salzen der Äthylendiamin-tetraessigsäure), da sie mit 6-wertigem Chrom keine Verbindung eingehen, aber die Nierenschädigung verstärken können. (Klin. Wschr. 38, 856 [1960]). —A. (Rd 497)

Freie Säure in Metallsalzlösungen bestimmen mit Austauschern L. O. Gilpatrick und H. F. McDuffie. Fließt z. B. eine Lösung, die Schwefelsäure und daneben Uranyl-, Kupfer- und Nickelsulfat enthält, über einen starken Kationenaustauscher, der mit Lithium-Ionen beladen ist, so werden die Metallionen und die H-Ionen gegen Lithium-Ionen ausgetauscht. Anschließend eluiert man mit 0,05 m Lithiumsulfat-Lösung. Dabei werden die beim Durchfließen der Probelösung am Austauscher gebundenen H-Ionen wieder gegen Lithium-Ionen ausgetauscht, so daß im Eluat die ursprünglich vorhanden gewesene freie Säure neben einem Überschuß an neutralem Lithiumsulfat in üblicher Weise alkalimetrisch bestimmt werden kann. (138. Meeting Amer. chem. Soc. 1960, 44 B 112). —Bd. (Rd 498)

Eine praktisch spezifische Bestimmungsmethode für Zinn in Blei-Zinn-Kupfer-, Eisen- und Zirkonium-Legierungen wird von W. J. Ross und J. C. White beschrieben. Aus salzsäuren oder salz- und schwefelsäuren Lösungen wird Zinn mit einer Lösung von Tris-(2-äthylhexyl)-phosphinoxid (TEHPO) in Cyclohexan als $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{TEHPO})$ extrahiert. Dabei kann Zinn sowohl zwei- als auch vierwertig vorliegen. Die Zinn-Extraktion ist nach einer Schütteldauer von 10 min quantitativ, wenn bei bis zu 20 mg (100 µg) Sn mit 0,5 (0,05) mmol TEHPO gearbeitet wird. Antimon, Gallium, Eisen und Molybdän sind die einzigen Elemente, welche zusammen mit Zinn durch 0,01 m TEHPO aus Lösungen extrahiert werden, die 1 m an Salzsäure und 2 m an Schwefelsäure sind. Diese störenden Elemente können aus der organischen Phase mit wäßrigen Säuren zurückgeschüttelt werden. In dem mit Alkohol versetzten organischen Extrakt kann Zinn photometrisch als rot gefärbter Komplex mit Brenzkatechinviolett bestimmt werden, dessen molarer Extinktionskoeffizient bei 575 nm 43000 beträgt. Die Zinnbestimmung mit Brenzkatechinviolett ist auch in wäßriger, mit K-Hydrogenphthalat gepufferter Lösung von pH 2,5 möglich. Der

Komplex, in dem Sn(IV) und Brenzkatechin violett im Molverhältnis 1:2 vorliegen, hat hier bei 555 nm einen molaren Extinktionskoeffizienten von 65 000. Hohe Salzkonzentrationen stören. Durch Bildung gefärbter Verbindungen stören Zr, Ti, Bi, Sb, Ga und Mo, durch Komplexbildung mit Sn stören Fluorid, Tartrat und Äthylendiamintetraessigsäure. Dagegen stören nicht Cu, U, Pb, Zn, As, Ni sowie kleine Konzentrationen von Chlorid, Bromid, Sulfat oder Nitrat. (138. Meeting Amer. chem. Soc. 36 B/37 B 94/95). —Bd. (Rd 499)

Acetale aus Dialdehydstärke und Allylalkohol oder anderen ungesättigten Alkoholen stellten L. A. Gugliemelli, C. R. Russell und C. E. Rist dar. Allyl-acetal, das auf einen Glucose-Baustein 1,5–1,8 Allyl-Gruppen enthält, ist in O-haltigen organischen Lösungsmitteln löslich und polymerisiert beim Erwärmen, da es noch eine Doppelbindung enthält. Das Polymerisat ist ein zähes, transparentes Produkt, das gegen organische Lösungsmittel und Wasser von 100 °C beständig ist. Seine Eigenschaften sind innerhalb ziemlich weiter Grenzen variierbar, wenn man den Allylalkohol durch andere ungesättigte Alkohole oder durch Gemische mehrerer Alkohole ersetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit und der Substitutionsgrad können auf verschiedene Weise beeinflusst werden. Gegenwart von Wasser setzt die Reaktionsgeschwindigkeit herab. Bei vorheriger Entfernung des Wassers wird ein Substitutionsgrad von 1,8 bereits in drei Stunden erreicht. (138. Meeting Amer. chem. Soc., New York 1960, 18 D). —R. (Rd 487)

Tricyanäthylen und Tricyan-vinylchlorid synthetisierten C. L. Dickinson, D. W. Wiley und B. C. McKusick. Tricyanäthylen wurde in 5 Stufen aus Cyanessigsäureäthylester und Glykollnitril hergestellt. Die Verbindung ähnelt chemisch Tetracyanäthylen, reagiert aber weniger stark. Die Chlor-Addition an die Doppelbindung wird von Cl^- katalysiert. Dehydrohalogenierung führt zu Tricyan-vinylchlorid, das auch aus dem Tetramethylammonium-Salz von Tricyanvinylalkohol und Oxalylechlorid erhältlich ist. Tricyanvinylchlorid ist ein stärkeres Tricyan-vinylierungsreagens als Tetracyanäthylen, so daß in manchen Fällen andere Reaktionsprodukte entstehen. Beide Verbindungen sind schwächere π -Säuren als Tetracyanäthylen. (138. Meet. Amer. chem. Soc., New York, 1960, 100 P). —Ma. (Rd 477)

Literatur

The Chemistry of Heterocyclic Compounds. A Series of Monographs, herausgeg. von A. Weissberger, Bd. 12: Six-Membered Heterocyclic Nitrogen Compounds with three condensed Rings, von C. F. H. Allen. Interscience Publishers, New York-London 1958. 1. Aufl., XXII, 624 S., geb. \$ 26.—

Trotz der großen Bedeutung der Heterocyclen wird dieses umfangreiche und komplexe Gebiet in Lehrbüchern meist nur kurz behandelt. Es kommt daher dem Herausgeber A. Weissberger ein besonderes Verdienst zu, wenn er diese schwierige Materie umfassend und übersichtlich in einer Reihe fortlaufender Monographien darstellen läßt. Der vorliegende 12. Band scheint besonders gut gelungen zu sein. Er enthält sämtliche Mono- und Poly-azanthracene und -phenanthrene (diese eindeutige Nomenklatur wird, unter Hinweis auf andere Bezeichnungsweisen, konsequent angewandt). Unter Auswertung der gesamten Literatur bis mindestens 1952 werden jeweils Synthesen, Strukturbeweis, physikalische Eigenschaften und chemische Umwandlungen in übersichtlich gegliederten Abschnitten behandelt und durch zahlreiche Tabellen ergänzt. Ein Vergleich der spektralen Eigenschaften der behandelten Ringsysteme schließt das Buch ab, dem ein ausführliches Sachregister (53 S.) angehängt ist.

Die Zusammenarbeit der sieben Autoren dieses Bandes unter der Leitung von C. F. H. Allen ist vorbildlich: Die gemeinsame Art der Darbietung ermöglicht ein nahtloses Aneinanderreihen aller Kapitel und erhöht die Übersichtlichkeitskraft.

Das Gesamtwerk dürfte heute ohnehin in keiner chemischen Bibliothek mehr fehlen. Wer Heterocyclen der hier beschriebenen Art bearbeitet, wird diesen Band bald unentbehrlich finden.

S. Hünig [NB 711]

Weichmachungsmittel für Kunststoffe und Lacke, von W. M. Münzinger. Konradin Verlag, Robert Kohlhammer, Stuttgart 1959. 1. Aufl., 360 S., 15 Tab., geb. DM 34.50.

Gegenüber der vor etwa 20 Jahren vom gleichen Verfasser veröffentlichten „Technologie der Weichmachungsmittel“, die hauptsächlich die Weichmachung von Celluloseestern und -äthern behandelte, ist das jetzige Werk sehr stark auf die Verarbeitung der Weichmacher mit Kunststoffrohstoffen, vor allem PVC ausge-

dehnt worden. Ein allgemeiner Teil gibt einen Überblick über die Probleme „äußerer“ Weichmachung und beschreibt ausführlich die Eigenschaften der Weichmacher sowie die an sie zu stellenden Forderungen, wobei besonders auf Verträglichkeit, Effekt, Gelatinievermögen, Flüchtigkeit, Kältebeständigkeit, Löslichkeit, Wasserbeständigkeit und Wanderungstendenz eingegangen wird. Das Kapitel über das physiologische Verhalten beschränkt sich im wesentlichen auf Angaben über Trikresylphosphat und chlorhaltige Weichmacher und läßt damit viele den Verarbeiter interessierende Fragen unbeantwortet.

In dem mit großer Sorgfalt zusammengestellten speziellen Teil werden Kennzahlen, Gelatinievermögen und Verträglichkeit der technisch wichtigen Weichmacher behandelt, wobei die alphabetische Anordnung eine schnelle Orientierung ermöglicht. Dabei fällt auf, daß für die Bestimmung der Kennzahlen häufig amerikanische Methoden, bedauerlicherweise aber nicht die DIN-Normen angegeben sind. Die im speziellen Teil enthaltenen Kennzahlen und Verträglichkeiten sind nochmals in zwei übersichtlichen Tabellen zusammengefaßt. Ein ausführliches Literaturverzeichnis erleichtert die Unterrichtung über spezielle Probleme an Hand der Originalliteratur.

F. Oschatz [NB 710]

Bei der Bestrahlung von α - und β -Pinen mit ^{60}Co - γ -Strahlen fanden T. H. Bates und T. F. Williams Polymere und Isomere. Aus α -Pinen entsteht Ocimen (das sich bei längerer Bestrahlungsdauer in allo-Ocimen umlagert) mit einem G-Wert (G = Moleküle Produkt pro 100 eV absorbiertener Energie) von 2,2 und Dipenten mit einem G-Wert von 0,9 sowie ein Trimeres mit einem G-Wert von 5. Bei -196°C sind die G-Werte für Ocimen 0,8 und für Dipenten 1,3. Aus β -Pinen wird dagegen nur ein Polymeres (G = 2000) erhalten; Isomere entstehen sehr wenig (G = 0,1). Die Bildung des Polymeren wird durch Wasser oder Luft verhindert. Die Unterschiede in den Reaktionsprodukten der beiden Isomeren erklären sich durch unterschiedliche Reaktionen des Primär-Ions: Durch Wiedereinfang des primär abgespaltenen Ions entsteht ein hoch angeregtes Molekül, das zu Ocimen isomerisiert; dem Wiedereinfang kann auch eine Spaltung des Cyclobutan-Ringes vorausgehen; durch intramolekulare Wasserstoffübertragung entsteht schließlich Dipenten. Das Polymere wird dadurch erhalten, daß das Spalt-Ion sich an ein anderes Pinenmolekül addiert usw. Beim β -Pinen ist offenbar die letzte Reaktion gegenüber der intramolekularen Wasserstoffübertragung bevorzugt. (Nature [London] 187, 665 [1960]). —Wo. (Rd 475)

Eine bakterielle Mutante, deren Kalium-Transport gestört ist, fanden S. G. Schultz und A. K. Solomon. Es handelt sich um eine Variante von *Escherichia coli* (Stamm K-12). Normale Zellen wurden mit UV-Licht bestrahlt und die Überlebenden auf einem Kaliumarmen Kulturmedium unter Penicillin-Einwirkung weitergezüchtet. Unter diesen Bedingungen vermehrt sich die Mutante mit gestörtem Kalium-Transport nicht und wird entsprechend auch nicht durch Penicillin angegriffen. Die Mutante (Φ_K -genannt) vermag sich allerdings an K-arme Nährböden zu adaptieren und wächst dann auch noch bei Kalium-Konzentrationen, die für die Vermehrung normaler Zellen nicht mehr ausreichen (10^{-3} M). Nicht adaptierte (Φ_K -) Zellen transportieren Kalium so langsam, daß sie nach 135 min nur $3/10$ der spezifischen Aktivität eines Mediums mit ^{42}K enthalten. In normalen Zellen finden sich dagegen nach 5 min schon $2/10$ der spezifischen Aktivität. (Nature [London] 187, 802 [1960]). —Hg. (Rd 504)

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: (17a) Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 35; Ruf 24975
Fernschreiber 04-61855 foerst heidelberg.

© Verlag Chemie, GmbH. 1961. Printed in Germany.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachliche Ausgaben behält sich der Verlag vor. — Die Herstellung einzelner fotomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt.

Verantwortlich für den wissenschaftl. Inhalt: Dipl.-Chem. F. L. Boschke, Heidelberg; für den Anzeigenteil: W. Thiel. — Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher 3635 · Fernschreiber 04-65 516 chemieverl wnh; Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr. — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg