

Chemische Gesellschaft zu Heidelberg

am 6. Juni 1961

U. F. FRANCK, Darmstadt: Zur Elektrochemie der Nerven-
erregung.

In lebenden Organismen spielen „auslösbar“ Reaktionen eine entscheidende funktionelle Rolle. Besonders die Nervenzellen sind darauf spezialisiert. Dort ist es die durch äußere Reize auslösbar „Erregungsreaktion“, mit der der Organismus nahezu alle schnell verlaufenden Informationsvorgänge (Informationsaufnahme, -leitung, -verarbeitung und -verwertung) durchführt. Außer der Nerven-erregung sind auch Muskelzellen, Drüsen, elektrische Organe und andere Zellen erregbar. Alle diese Erregungsreaktionen sind strukturabhängig. Sie haben ihren Sitz in den Zellmembranen und beruhen auf deren Selektivität bezüglich bestimmter Kationen.

Vom reaktionskinetischen Standpunkt gesehen ist „Auslösbarkeit“ nur in thermodynamisch „offenen“ Systemen möglich, und zwar dann, wenn unter konstanten Außenbedingungen mehrere stationäre Zustände existieren. Im einfachsten Fall ergeben sich drei stationäre Zustände, von denen einer instabil und zwei stabil sind. Im reaktionskinetischen Sinn bedeutet „Auslösung“ die Überführung des auslösaren Systems aus dem einen Zustand in den anderen durch vorübergehende „Störungen“ (Reize) von außen. Sie ist eine unmittelbare Folge der dynamischen Instabilität des betreffenden Systems. Es gilt für sie das Alles-oder-Nichts-Gesetz. Dies bedeutet, daß ein Reiz entweder die unvollständige Zustandsumwandlung herbeiführt oder vollständig unwirksam ist. Weitere Konsequenzen der Instabilität sind die Erscheinungen der spontanen Ausbreitung ausgelöster Zustandsumwandlungen und das Auftreten periodischer Reaktionen.

In nichtlebenden, offenen Systemen wird Auslösbarkeit häufig beobachtet, wie z.B. in explosiblen Gasmischungen, bei Phasenumwandlungen, an Deckschichtelektroden und an porösen Ionenaustauschermembranen. Alle diese Systeme verhalten sich analog wie die „erregbaren“ lebenden Zellen und können als „Nervenmodelle“ dienen, mit denen die meisten erregungsphysiologischen Erscheinungen simuliert und in ihrer Funktion in Analogiemechanismen studiert werden können.

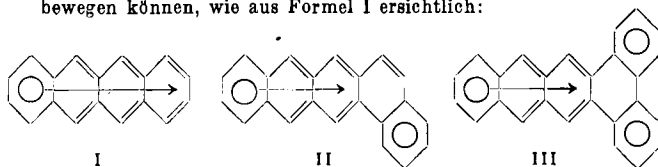
[VB 498]

GDCh-Ortsverband Unterfranken

Würzburg am 4. Juli 1961

E. CLAR, Glasgow: Die Bauprinzipien der polycyclischen Kohlenwasserstoffe.

Bei linearer Verschmelzung von Benzolringen (Acene) verschieben sich die Elektronenspektren pro Ring um den gleichen Betrag in $\sqrt{\lambda}$. Das ist nur verständlich, wenn sich zwei π -Elektronen des Sextetts durch die ganze Länge des Acens bewegen können, wie aus Formel I ersichtlich:

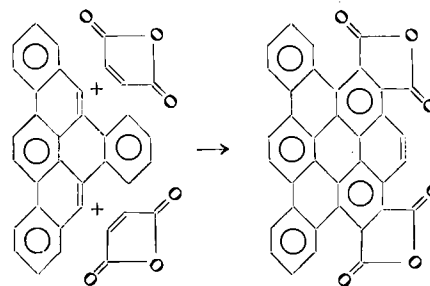
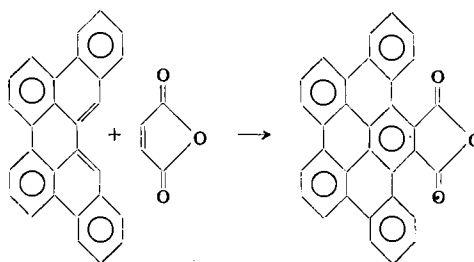


I

II

III

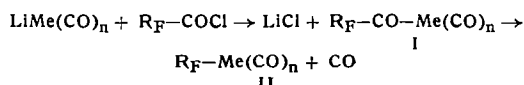
Kommt ein angularer Ring hinzu, so wird durch das zweite Sextett eine Doppelbindung im Winkel fixiert (II). Dies hat zur Folge, daß bei weiterer angularer Anellierung (III) nur ein geringer Spektreffekt zu verzeichnen ist, der meist in einer schwachen Verschiebung nach kurzen Wellen besteht. Dieser Vorgang läßt sich mit dem Übergang vom Äthylen zum Benzol vergleichen. — Doppelbindungsfixierung nach klassischer Art in den Kohlenwasserstoffen vom Zethren-Typus verändert nicht den aromatischen Typus des Absorptionsspektrums. Hingegen sind Kohlenwasserstoffe des triangularen Typus wie Perinaphthen und Triangulen keine Aromaten. Es muß hierzu mindestens eine *Kekulé*-Struktur vorhanden sein. — Es wurde der asymmetrische Anellierungseffekt in den Reihen der Acene \rightarrow 1.2.3.4-Dibenzacene \rightarrow Tetrabenzacene und in den Reihen Acene \rightarrow 1.2-Benzacene \rightarrow Dibenzacene demonstriert. Dieser läßt sich gleichfalls nur durch die Annahme zweier besonders delocalisierter π -Elektronen im Sextett verstehen. Dies führt in letzter Konsequenz zu einer Struktur des Benzols, in der vier π -Elektronen in beweglichen Doppelbindungen lokalisiert sind, während zwei π -Elektronen dem ganzen Ring und keiner einzelnen Doppelbindung angehören. Diese Elektronen können in einem Acen von einem Ring zum anderen wandern, ebenso wie die beiden dazugehörigen positiven Ladungen. — Die aus der Schreibweise mit Sextetten sich ergebende Fixierung der Doppelbindungen läßt sich praktisch zur Voraussage der Möglichkeit der benzologischen Dien-Synthese mit Maleinsäureanhydrid und Chloranil (als Dehydrierungsmittel) verwenden, z. B.:



[VB 500]

Rundschau

Perfluoralkyl-mangan- und -kobalt-carbonyl erhielt W. R. McClellan aus dem entsprechenden Lithium-carbonylmetallat und Perfluorcarbonsäure-halogeniden. Das intermediär entstehende Perfluoracyl-metallcarbonyl (I) zerfällt im Falle des Mangens bei

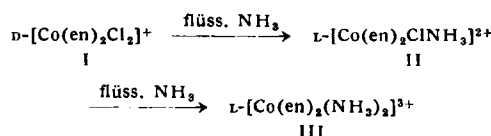


(Me = Mn: n = 5; Me = Co: n = 4; R_F = Perfluoralkyl-Rest)

gelindem Erhitzen, im Falle des Kobalts unter 0 °C in das Perfluoralkyl-metallcarbonyl (II) und CO. Die Ausbeuten sind bei beiden Reaktionsschritten gut, die Produkte vom Typ II sind thermisch und gegen Oxydation überraschend stabil. (J. Amer. chem. Soc. 83, 1598 [1961]). — Ko. (Rd 836)

Die Stereochemie der Ammonolyse von *D*-cis-Dichloro-bis-(äthylendiamin)-cobalt(III)-chlorid (I) untersuchten R. D. Archer und J. C. Bailar jr. Die relativen Konfigurationen wurden mit Hilfe der Rotationsdispersion und der Absorptionsspektren der Komplexe festgelegt. (Da man die absolute Konfiguration von

D-[Co(en)₃]³⁺ kennt¹⁾, sind damit zugleich die absoluten Konfigurationen der verglichenen Komplexe bestimmt). Die in zwei Stufen verlaufende Ammonolyse resultiert bei tiefen Temperaturen (flüss. NH₃) in einer *Walden*-Umkehr, die bereits in der ersten Stufe eintritt (die zweite Stufe verläuft unter Konfigurationserhaltung).



Dies deutet auf den *trans*-Angriff eines NH₃-Moleküls auf I unter Ausbildung eines pentagonal-bipyramidalen [Co(en)₂(NH₃)Cl₂]²⁺-Ions als Zwischenstufe hin. Dieser Mechanismus erklärt auch die daneben eintretende Bildung von *trans*-III. Bei höheren Temperaturen bleibt bei der Bildung von *cis*-III aus *cis*-I dagegen die Konfiguration erhalten. Da im ersten Schritt viel *trans*-II entsteht, dürfte hier ein Dissoziationsmechanismus maßgeblich sein. (J. Amer. chem. Soc. 83, 812 [1961]). — Ko. (Rd 853)

¹⁾ Y. Saito et al., Bull. chem. Soc. Japan 30, 158, 795 [1957].