

der primären Ionisation ist, das in Mikroorganismen zum Zelltod führt, stimmt jedoch nach *T. Alper*, London, nur in den seltensten Fällen. Berechnungen von Targetgrößen und -formen hätten gezeigt, daß das von ionisierender Strahlung primär getroffene Target zu dünn sei, um einem biologischen Molekül zu entsprechen und somit eher eine Zwischenschicht darstelle. Es kommt jedoch bei diesen Untersuchungen offenbar sehr auf die verwendete Art der Strahlung an und *F. Hutchinson*, New Haven, brachte hierzu ein schönes Beispiel für zweierlei Wirkungsweisen – selbst auf die DNS. Die „Target-size“ für den streptomycin-resistenten „marker“ in Pneumokokken-DNS wurde bisher mit mehreren Bestrahlungsmethoden auf ein Molekulargewicht von 200000 festgelegt, dagegen durch Bestrahlung mit Partikeln hoher LET auf ein Mol.-Gew. von einer Million. Die Diskrepanz erklärt *Hutchinson* folgendermaßen: Ein intakter Einzelstrang vom Mol.-Gew. 200000 ist in einem Stück vom Mol.-Gew. 10^6 enthalten, welches für die Funktion des „markers“ lediglich in seiner Helixstruktur intakt sein muß. Die erste Art Schädigung geschieht durch geringe Änderung an den einzelnen Kettengliedern, für welche nur das 200000er Stück empfindlich ist und daher getroffen werden muß. Sie ist je nach O_2 -Konzentration und anderen Bedingungen veränderlich und gegebenenfalls reversibel. Die zweite Art Schädigung entsteht durch Durchschneiden des Doppelstranges nach ungewöhnlich hohem Energiestoß (z. B. durch „heavy-ion“-Bestrahlung), gegen den jedoch das ganze Ein-Millionen-Stück empfindlich ist. Diese Wirkung ist weder reversibel noch beeinflusbar.

Sonstige Einflüsse

Zu diesen Aussagen aus der Phagenforschung, die wohl zu den verlässlichsten des ganzen Fragenkomplexes zählen, kommen nun in höheren Organismen noch Veränderungen in der Membranbeschaffenheit, Diffusionsmomente, Einflüsse auf Regulationssysteme und andere indirekte und zusätzliche Faktoren, die das Bild dann nicht nur komplizieren sondern auch umkehren können. Hierauf weisen die Arbeiten von *P. Alexander* und *L. Hamilton*, London, über den Austritt der RNase ins Cytoplasma bei Bestrahlung von Leukämiezellen hin, der sich als ein Effekt der neuro-endokrinen Stimulierung des Kopfes bei der Ganzkörperbestrahlung entpuppte (in Gewebekulturen ist der RNS-Gehalt selbst nach langer und hoher Bestrahlung unverändert); oder auch die von *E. J. Bigwood* und *P. Soupart*, Brüssel, untersuchte Hyperaminoacidurie (betr. Taurin und β -Aminoisobuttersäure) bei Strahlenunfällen bzw. nach Bestrahlung Krebskranker. Selbst für den Energietransfer in bestrahlten reinen Eiweißen gibt es kein einheitliches Modell. Bereits kristallines und ge-

friergetrocknetes Serumalbumin (Bestrahlung bei tiefen Temperaturen) gibt nach *S. O. Nielsen*, Roskilde, verschiedene ESR-Signale. *C. Blake*, London, untersuchte Myoglobin-Einkristalle, in denen pro Quantum absorbiert K α -Strahlung ungefähr 100 Moleküle desorientiert wurden, neben geringen Änderungen der Diffraktionsintensitäten, die auf strukturelle Änderungen durch indirekte Effekte schließen lassen. *G. Tori* und *G. Gasbarrini*, Bologna, geben an, daß die Elektronenmikroskopie von Mucosa-Biopsien schon bei 100 r strukturelle Unterschiede in den interzellulären Grenzen, den Cuticularanten, der Basalmembran und der Kerngestalt zeigt, die erst ab 50 r abwärts nicht mehr beobachtet werden. Solche Veränderungen äußern sich dann natürlich auch in den Translokalisationsprozessen, die somit weit strahlenempfindlicher sind als Syntheseprozesse. Die normale Wanderung von Makromolekülen kann nämlich ebenfalls schon ab 500 r unterdrückt werden. Hierüber berichtete *L. Ledoux*, Mol, der die Wanderung markierter NS und Proteine nach Röntgenbestrahlung keimender Gerste untersuchte. Der Strahleneffekt auf den Pflanzenwuchs läßt sich sogar teilweise durch die enorm hohe Strahlenempfindlichkeit der β -Indoleessigsäure erklären (Papierchromatographische Tests von *T. Cervigni* und *M. L. Belli*, Rom). Dieser zusätzliche Effekt wurde in früheren spektrophotometrischen Untersuchungen nicht erkannt, da der Indol-Ring bei der Bestrahlung intakt bleibt.

Diese vielen Effekte, die im Gesamtorganismus zusammen spielen und dort berücksichtigt werden müssen, fallen natürlich bei Phagen-Untersuchungen weg, weshalb auf diesem Gebiet die Antworten – vor allem über die Wirkung auf Nucleinsäuren – klarer sind, aber eben nur mit Vorsicht auf höhere Organismen übertragen werden können. Im allgemeinen scheinen, mit wenigen Ausnahmen, die Einflüsse noch zu sehr in groben Änderungen gesucht zu werden. So wurde offenbar bisher kaum über den Einfluß auf die höheren Strukturen der Nucleinsäuren und Proteine gearbeitet. Hier dürfte z. B. die Verhinderung der Ausbildung langer Helixstränge durch strahleninduzierte Racemisierung der einzubauenden Monomeren ebenso bedeutsam sein – es sei nur an die schroffe Verringerung der Polymerisationsrate durch wenige Prozent solcher Isomere nach den Arbeiten von *Blout* und *Idleson* erinnert – wie leichte Änderungen in der tertiären Struktur der Proteine lange vor Eintritt einer Denaturierung.

Ähnlich wie bei der Krebsforschung zeigten auch die Themen dieses Symposiums unzählige Angriffspunkte für die Untersuchungen, die schließlich mit der Aufklärung der Lebensvorgänge Hand in Hand gehen. Die für gewisse Aspekte stark divergierenden Anschauungen sind daher nicht zuletzt die Folge eines jeden Grenzgebietes, welches durch gleichzeitige Beteiligung von Physikern, Chemikern, Biologen und Medizinern von verschiedenen Winkeln beleuchtet wird. [VB 620]

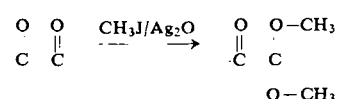
Internationales Symposium über Kohlenhydratchemie

16. bis 20. Juli in Birmingham (England)

Das internationale Treffen der Kohlenhydratchemiker fand zur Erinnerung an *Walter Norman Haworth* statt, der von 1925 bis 1948 den Lehrstuhl für Chemie an der Universität Birmingham innehatte.

R. Kuhn wies in seinem Vortrag über „Probleme der Methylierung“ auf *Haworths* Verdienste auf diesem Gebiet hin. Durch die Verwendung von Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel konnte die *Haworthsche* Methode zur Methylierung von Zuckern verbessert werden. So wurde z. B. meso-Inosit, der zu den schwer zu methylierenden Polyhydroxy-Verbindungen gehört, mit Dimethylsulfat und Bariumhydroxyd in glatter Reaktion in die kristalline Hexamethylverbindung übergeführt. Ketogruppen können in Dimethylformamid mit Methyljodid und Silberoxyd acetalisiert werden. Selbst empfindliche Verbindungen wie Ascorbinsäure lassen sich, wenn man die Reaktion unter Argon durch-

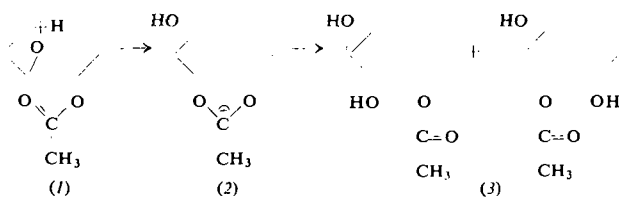
führt, in einem Schritt permethylieren. Der Lactonring wird dabei geöffnet, und der Methylester der Penta-O-methylascorbinsäure gebildet. Bei der Methylierung von Glucose erhält man ein Gemisch der permethylierten α - und β -Methylpyranoside. Fructose wird unter den gleichen Bedingungen in



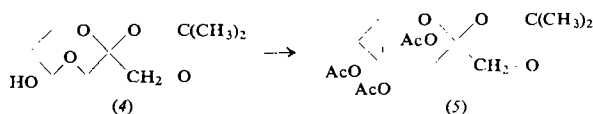
die entsprechenden Furanoside übergeführt. Die α - β -Gemische lassen sich leicht durch Dampfphasenchromatographie oder Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel mit Benzol/-Äthanol als Lösungsmittelgemisch trennen. Die Methylierung in Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid mit Dimethylsulfat und starken anorganischen Basen oder Methyljodid und

Silberoxyd kann auch mit gutem Erfolg auf Polysaccharide angewendet werden (Diskussion *Wallenfels*). Voraussetzung ist eine gewisse Löslichkeit des Polysaccharids.

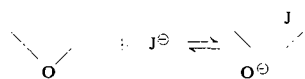
J. G. Buchanan behandelte den Einfluß von Acetylgruppen auf die Öffnung eines benachbarten Epoxydrings in saurem Medium. Die Ringöffnung in 80-proz. Essigsäure erfolgt durch Protonierung des Epoxydsauerstoffs (1) und Bildung eines Carbonium-Ions (2), das als Endprodukt (3) liefert.



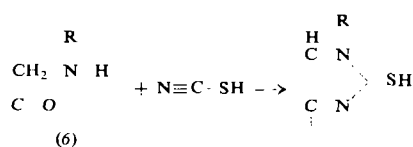
In wasserfreiem Medium (Essigsäure/Acetanhydrid in Pyridin) wird z. B. aus (4) in guter Ausbeute (5) erhalten.



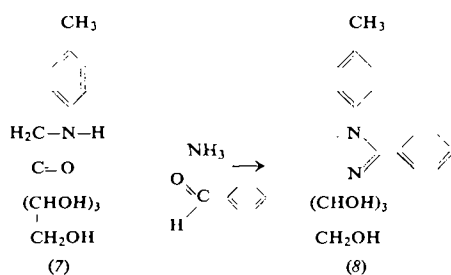
6-Trityl-3,4-anhydro-methylaltrosid gibt in 80-proz. Essigsäure in langsamer, unspezifischer Reaktion ein Gemisch aus Idosid und Mannosid, das 2-Acetylderivat der gleichen Verbindung jedoch in schneller Reaktion nur Mannosid. 2-Benzyl-6-acetyl-3,4-anhydro-methylaltrosid liefert unter gleichen Bedingungen in schneller Reaktion nur Idosid. Als Übergangszustand wird ein sechsgliedriges Carbonium-Ion zwischen C-4 und C-6 des Glykosidmoleküls formuliert. Die Bildung eines siebengliedrigen Carbonium-Ions ist anscheinend nicht möglich, da die Ringöffnung in 4,6-Diacetyl-2,3-anhydro-methylmannosid nur sehr langsam und nicht stereospezifisch verläuft. Zuckerepoxyde lassen sich auf Papierchromatogrammen leicht mit einem Sprühreagens aus Natriumjodid und Methylrot in *n*-Butanol entdecken:



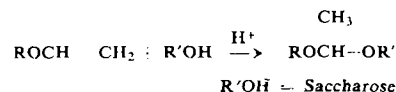
G. Huber (Vortrag von *D. Beck*) fand, daß bei der Reaktion von Amadori-Verbindungen (6) mit Isocyanensäure oder Thio-cyanensäure unter Ringschluß Imidazole entstehen.



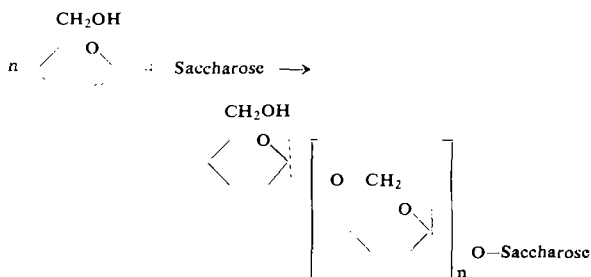
Ein ähnlicher Ringschluß tritt ein, wenn Ketimine der Amino-1-desoxy-fructose mit Aldehyden unter Bildung von Imidazolen reagieren. 1-*p*-Tolylamino-1-desoxy-D-fructose (7) und Benzaldehyd ergeben in halbgesättigtem alkoholischen Ammoniak nach 24 Stunden bei Zimmertemperatur in guter Ausbeute ein 1-*p*-Tolyl-2-phenyl-4-tetrahydroxybutyl-Δ²-imidazolin (8). Die Seitenkette in (8) hat die *D*-Arabinose-Konfiguration. Durch Perjodat-Abbau der Seitenkette wird ein Aldehyd erhalten, aus dem zahlreiche Imidazolin-Derivate synthetisiert werden können.



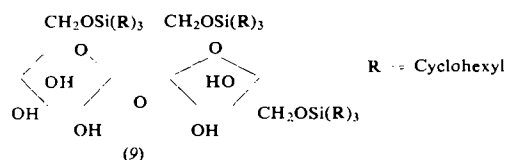
S. A. Barker berichtete über die Darstellung von neuartigen Saccharoseacetalen, die bei der Reaktion von Saccharose mit Alkylvinyläthern in Dimethylformamid entstehen:



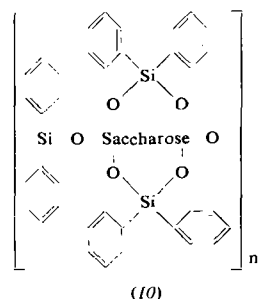
Zu einem Copolymeren der Saccharose führt die Reaktion mit 5-Hydroxymethyl-2,3-dihydropyran.



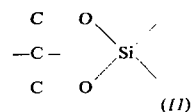
Saccharose wird durch die katalytische Menge H^+ -Ionen, die im Reaktionsgemisch vorhanden sein muß, nur in geringem Maße hydrolysiert. Nachdem die Anlagerung der Vinyläther vollzogen ist, tritt keine Spaltung des Saccharose-Restes mehr ein. Neue Derivate der Saccharose wurden durch Reaktion von Alkyl- oder Arylchlorosilanen in Pyridin dargestellt; so konnte durch Einwirkung von 10 Äquivalenten Tricyclohexylsilylchlorid auf 1 Mol Saccharose bei 140°C eine Tris-(tricyclohexylsilyl)-saccharose (9) gewonnen werden.



Bei Einwirkung von Diphenyldichlorsilan auf Saccharose in Pyridin (17°C, 20 Std.) werden Polymere der Struktur (10) erhalten, die sich durch besondere Säurefestigkeit auszeichnen. Die Reaktion von Diaryl- oder Dialkyldichlorsilan mit

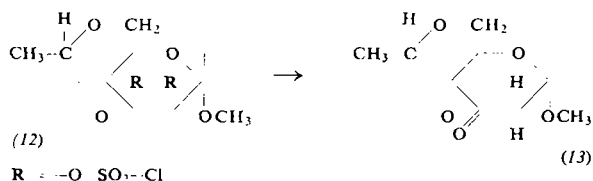


Polyhydroxyverbindungen bei erhöhter Temperatur liefert keine Polymere, sondern cyclische Acetale vom Typ (11). Im allgemeinen sind die so gebildeten Ringe größer als bei den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen.



Bei der Reaktion von Sulfurylchlorid in Pyridin mit Glykosiden und freien Zuckern werden Hydroxylgruppen durch Cl oder $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{Cl}$ ersetzt (*J. K. N. Jones*). Die Einführung von Cl erfolgt unter Inversion. In manchen Fällen erhält man cyclische Sulfate zwischen zwei benachbarten trans-Hydroxylgruppen. Einige Beispiele sind: Methyl- α -D-glucosid \rightarrow 4,6-Dichlor-bisdesoxy-2,3-sulfato-methyl- α -D-galaktosid. (Aus Methyl- α -D-galaktosid erhält man das entsprechende Glu-

cosid-Derivat). D-Galaktose und Äthyl-D-galaktofuranosid \rightarrow Trichlor-tridesoxy-zucker [*]. L-Arabinose und D-Xylose \rightarrow 4-Chlor-4-desoxy-Derivate der L-Arabinose bzw. D-Xylose. D-Mannose und α -D-Mannosid \rightarrow 6-Chlor-6-desoxy-Derivate. Saccharose \rightarrow Tetrachlor-tetradeseoxy-Derivat [*], das außerdem noch vier $-\text{OSO}_2\text{Cl}$ -Gruppen enthält. Alle genannten Verbindungen wurden in kristalliner Form isoliert und zeichnen sich durch große Beständigkeit aus. 4,6-Äthyliden-methyl- α -D-mannosid ergibt mit Sulfurylchlorid bei tiefer Temperatur 4,6-Äthyliden-methyl- α -D-mannosid-2,3-dichlorsulfat (12), das bei längerem Stehen in Pyridin ein cyclisches Äthyliden-glykosid-2,3-sulfat [*] und die Verbindung (13) ergibt.



E. J. Bourne berichtete über eine neue Methode der Papier-elektrophorese von Kohlenhydraten in Molybdat- und Wolframatlösungen. Relative Wanderungsgeschwindigkeiten werden als $\text{Ms} = (\text{Wanderungsstrecke X})/(\text{Wanderungsstrecke Sorbit})$ angegeben. Für optimale Komplexbildung ist bei cyclischen Zuckern eine axial-äquatorial-axiale Anordnung dreier benachbarter Hydroxylgruppen erforderlich. In einem Pyranosering setzen jedoch mehr als zwei axiale Hydroxylgruppen die Stabilität des Komplexes und damit dessen Wanderungsgeschwindigkeit herab. Versuche mit monosubstituierten Hexiten zeigten, daß in 3-Stellung substituierte Verbindungen keine Komplexe zu bilden vermögen.

Durch Zugabe von Wolframat oder Molybdat kann der Perjodatabbau von Kohlenhydraten gelenkt werden. Glykolgruppierungen, die an der Komplexbildung mit Wolframat oder Molybdat beteiligt sind, werden durch Perjodat in niedriger Konzentration nicht angegriffen. Bei reduzierten Di- und Oligosacchariden ist im allgemeinen nur der endständige Zuckeralkohol zur Komplexbildung befähigt. Die Ms-Werte dieser „substituierten Zuckeralkohole“ geben daher Aufschluß über die Verknüpfungsstelle am reduzierenden Ende des ursprünglichen Saccharidmoleküls.

Außerdem wurde eine Methode zur papierchromatographischen Trennung von Zuckeralkoholen und freien Zuckern mit Phenylbor säure beschrieben. Die Phenylboratester, die sich besonders leicht mit Hexiten bilden, zeichnen sich durch hohe R_F -Werte aus.

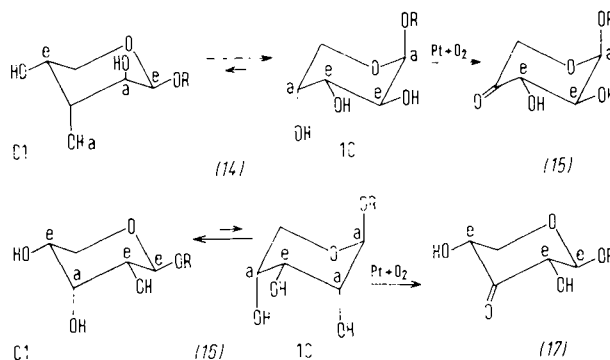
Über Pyranosen, deren Ringsauerstoff durch Schwefel oder Selen ersetzt ist, berichtete R. L. Whistler. Bei der Reaktion von Natrium-thiobenzyolat mit 1,2-Isopropyliden-5-tosylxylofuranose in Äthanol wird der Tosyl-Rest gegen den Thiobenzyol-Rest ausgetauscht. Behandlung der 5-Thiobenzyol-Verbindung mit Natrium in Ammoniak liefert 1,2-Isopropyliden-5-thioxylofuranose, aus der durch Methanolyse das Methylglykosid der 5-Thioxylofuranose entsteht. Ähnlich wurden die entsprechenden Ribo- und Fructopyranoside dargestellt. Einführung von Selen in das Zuckermolekül gelingt durch Austausch des Tosylrestes gegen $-\text{SeCN}$. Die 5-Selenoglykoside werden dann in der für die Thioverbindungen beschriebenen Weise gewonnen.

B. R. Baker beschrieb eine Methode zur Darstellung seltener Zucker durch selektive Epimerisierung leicht zugänglicher Zuckeralkohole. Methansulfonyl- oder p-Toluolsulfonyl-Gruppen an asymmetrischen C-Atomen von Zuckeralkoholen lassen sich leicht und mit guter Ausbeute (unter Inversion) durch den Benzoylrest ersetzen. Ähnliche Versuche an cyclischen Kohlenhydraten gelingen nur in wenigen Fällen und dann nur mit schlechten Ausbeuten. Die Reaktion wird in kochendem Dimethylformamid in Gegenwart eines Überschusses an Natriumbenzoat durchgeführt.

[*] Konfiguration und Struktur dieser Verbindungen wurden noch nicht aufgeklärt.

Ein intramolekularer Benzoat-Austausch wurde im Falle des 1,2,5,6-Diisopropyliden-3-methansulfonyl-4-benzoyl-D-mannits beobachtet. Erhitzen in 0,5-proz. wäßrigem Dimethylformamid mit Natriumacetat ergibt über einen intermediären Orthoester zwei Monobenzoat-Verbindungen, die beide nach Verseifung 1,2,5,6-Diisopropyliden-D-talit liefern. Aminozuckeralkohole lassen sich aus Mesyl- oder Tosylderivaten durch Reaktion mit Natriumazid in Dimethylformamid und Reduktion des so gewonnenen Zuckerazids mit Lithiumaluminiumhydrid darstellen. Zu reduzierenden Zuckern gelangt man durch gelenkten Perjodatabbau der Zuckeralkohole.

K. Heyns sprach über die katalytische Oxydation von Kohlenhydraten ($\text{O}_2 \div \text{Pt}$) zu Ketoverbindungen und Säuren. Die Methode eignet sich sehr gut zur Gewinnung von Uronsäuren aus Glykosiden und zur selektiven Oxydation sekundärer Hydroxylgruppen in Ringverbindungen. Wie Versuche an Inositen zeigten, findet die Oxydation ausschließlich an axialen Hydroxylgruppen statt. Von mehreren oxydierbaren axialen Hydroxylgruppen wird immer nur eine oxydiert. Conduritole (Cyclohexentetritle), die auf Grund der Doppelbindung Halbsesselkonformation besitzen, werden bevorzugt an allylischen quasiäquatorialen oder quasi axialen Hydroxylgruppen oxydiert. Axiale Gruppen werden nicht angegriffen. Die Oxydierbarkeit nimmt wie folgt ab: quasi-axial > quasiäquatorial mit axialen Nachbargruppen > quasiäquatorial mit äquatorialen Nachbargruppen > axial > äquatorial. Oxydationsversuche an Pyranosiden bestätigen die für Inosite aufgestellte Regel. So wird Benzyl- β -D-arabopyranosid (14) in β -D-Threo-pentopyranosid-4-ulose (15) und Benzyl- β -D-ribopyranosid (16) in β -D-Erythro-pentopyranosid-3-ulose (17) übergeführt.



Methyl- β -D-xylopyranosid ist im Gegensatz zum Benzyl- α -D-xylopyranosid nur schwer oxydierbar. Die β -Verbindung liegt zum überwiegenden Teil in der stabilen C1-Konformation (alle Substituenten in äquatorialer Stellung) vor. Die α -Verbindung jedoch wird durch das Bestreben des Benzylrestes sich äquatorial zu orientieren, teilweise in die 1C-Konformation (Hydroxylgruppen axial) gezwungen, wodurch ein oxydativer Angriff möglich wird. Beide Verbindungen werden schließlich zur α - bzw. β -D-Threopentopyranosid-4-ulose (15) oxydiert.

Die Ketoverbindungen wurden durch Abtrennung der Bisulfit-Additionsprodukte an Ionenaustauschersäulen isoliert.

Über die technische Gewinnung von mehrwertigen Alkoholen durch Hydrogenolyse von Holzhydrolysaten berichtete V. J. Sharkov. Die Reduktion von Monosacchariden in ungereinigten Hydrolysaten mit Wasserstoff und Nickel-Katalysatoren ist infolge schneller Kontaktvergiftung mit großen Schwierigkeiten verbunden. Verschiedene Verfahren zum Aufschluß der Rohcellulose und Reinigung des Hydrolysats wurden beschrieben. Zur Reinigung werden Aktivkohle und Ionenaustauscher verwendet. Die Ausbeute an freien Monosacchariden beträgt etwa 90–95 % der Theorie.

Eine erhebliche Verbesserung der Methode zur Gewinnung von mehrwertigen Alkoholen beschrieben Balandin, Vasiunina und Chepigo. Hydrolyse und Hydrogenolyse finden in Gegenwart von feinverteilter Ruthenium auf Bariumsulfat oder Aktivkohle als Trägersubstanz in einem Arbeitsgang statt.

Als Säure können Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Salzsäure verwendet werden. Die optimalen Bedingungen für die Holz-Hydrogenolyse in 0,7 % Phosphorsäure sind 160 bis 165 °C, 60–80 atm Wasserstoffdruck und 50–60 min Reaktionsdauer. Drastischere Bedingungen führen zum Abbau der Monosaccharide und zur Bildung von Anhydriden. So wird z. B. in 0,8 % Schwefelsäure bei 180 °C fast ausschließlich Sorbitan aus Cellulose erhalten. Aus den Reaktionsgemischen können die Abfallprodukte (Lignin) und der unveränderte Katalysator abfiltriert werden. Das Filtrat enthält nach der Behandlung mit Ionenaustauschern nur Pentite und Hexite, die beim Einengen im Vacuum auskristallisieren. Aus dem Filtrerrückstand wird der Katalysator nach Verseifung

des organischen Materials mit Alkalilauge als unlöslicher Rückstand vollständig zurückgewonnen.

Abbauende Hydrogenolyse von Hexiten und Pentiten in Gegenwart eines Nickelkatalysators bei pH = 10, 220–240 °C und einem Wasserstoffdruck von 160 atm liefert ein Gemisch aus Propylenglykol, Glycerin und Glykol neben geringen Mengen von Methanol, Äthanol, n-Propanol und Erythrit. Das Mengenverhältnis der Produkte hängt von den Bedingungen ab. So kann z. B. die Ausbeute von Glycerin bis auf 40 % gesteigert werden. Bei Wiederholung des Prozesses mit nicht umgesetzten Hexiten und Pentiten gelangt man zu Gesamtausbeuten von 60 % an Glycerin.

[VB 629]

Chemisches Kolloquium und GDCh-Ortsverband Hannover

am 21. Juni 1962

Substanzen mit extrem hoher Viskositäts-Druckabhängigkeit

E. Kuss, Hannover

Viskositätsmessungen bis 2000 at ergaben, daß die Viskosität niedermolekularer Substanzen bei diesem Druck 3- bis 7mal, die von Mineralölen aber 30- bis 20000 mal so groß ist wie bei Atmosphärendruck. Als mögliche Ursachen für das extreme Druckverhalten der Öle kommen zunächst die größeren Kettenlängen der Ölmoleküle oder der komplizierte Gemischcharakter der Öle in Betracht.

Die erste Möglichkeit scheidet nach Untersuchungen an gradkettigen Paraffinen und anderen homologen Reihen aus. Mit wachsender Kettenlänge steigt zwar der Absolutwert der Viskosität, der Viskositäts-Druckkoeffizient ist jedoch (von den ersten Gliedern der Reihe abgesehen) unabhängig von der Kettenlänge. Es können so Substanzen verschiedener Viskosität aber gleichen Viskositäts-Druckverhaltens hergestellt werden.

Da Gemische, die unter Volumenkontraktion entstehen, zuweilen eine größere Viskosität besitzen als die Einzelbestandteile, könnte für das Viskositäts-Druckverhalten der Öle, die 30 bis 40 Bestandteile meist unbekannter Molekülstruktur enthalten, etwas Ähnliches vermutet werden. Die Frage wurde durch Untersuchungen an chemisch einheitlichen Substanzen bekannter Molekülstruktur geklärt.

1-Methoxyphenyl-1-phenyläthan weist bei 2000 at eine um den Faktor 28 größere Viskosität als bei Atmosphärendruck auf. Wird eine zweite Phenyläthyl-Gruppe in m-Stellung zur ersten eingefügt, so steigt der Viskositäts-Druckkoeffizient auf $5,75 \cdot 10^{-3}$ [at⁻¹]. Dem entspricht eine Erhöhung der Viskosität durch 2000 at etwa um den Faktor 100000.

Die Ergebnisse können an Hand der Eyringschen Löchertheorie des flüssigen Zustandes verständlich gemacht werden. Die auffallend starke Temperaturabhängigkeit des Druckkoeffizienten wurde diskutiert und an Stuart-Modellen gezeigt, daß die von den Chemischen Werken Hüls zur Verfügung gestellte Substanz in einer Wannen- und in einer Sesselform vorliegen kann.

Es wurde versucht, die schon extreme Viskositäts-Druckabhängigkeit der beiden genannten Substanzen nach früher erarbeiteten Richtlinien weiter zu steigern. In einem Hochdruckautoklaven wurden die Phenyl-Gruppen zu Cyclohexyl-Ringen hydriert. Bei beiden Substanzen war der Druckkoeffizient nach Hydrierung erheblich vergrößert. 2,4-Bis(α-cyclohexyläthyl)-cyclohexylmethyläther besitzt bei 25 °C den Druckkoeffizienten $7,28 \cdot 10^{-3}$. Dem entspricht eine Erhöhung der Viskosität durch 2000 at auf das ca. Zweimillionenfache.

Auch wurde versucht, durch Äther-Spaltung die Methoxy-Gruppen durch die Hydroxy-Gruppen zu ersetzen. Beim 1-

Methoxyphenyl-1-phenyläthan konnte auch hierdurch eine wesentliche Steigerung des Viskositäts-Druckkoeffizienten erreicht werden; beim 2,4-Bis(α-phenyläthyl)-phenylmethyläther gelang es nicht, die Hydroxy-Verbindung in ausreichender Menge zu gewinnen.

Die Untersuchungen beweisen, daß durch Wahl der Kettenlänge und des Verzweigungsgrades chemisch einheitliche Substanzen bekannter Molekülstruktur mit beliebiger Viskosität und mit Viskositäts-Druckkoeffizienten hergestellt werden können, die nicht nur in das Gebiet der Mineralöle hineinkommen, sondern noch weit darüber hinausgehen. Derartige Substanzen dürften für die systematischen Untersuchungen technischer Probleme von besonderem Interesse sein.

Die Festkörperabsorptionsspektren einiger Aromaten/AlCl₃-Komplexe

H.-H. Perkampus, Hannover

Mit der Methode der Festkörperspektroskopie dünner Filme [1] wurden die Absorptionsspektren der Komplexe von AlCl₃ mit folgenden Aromaten untersucht: Benzol, Naphthalin, Anthracen, Tetracen und Pentacen. Die Darstellung dieser Komplexe gelang im festen Zustand durch Aufsublimieren von AlCl₃ auf einen Aromaten-Film, wobei die Bildung der in einer Diffusionsreaktion entstehenden Molekülverbindung zeitlich verfolgt werden konnte.

Die resultierenden Absorptionsspektren im UV und Sichtbaren zeigen starke Veränderungen gegenüber denen der reinen Aromaten und lassen erkennen, daß im Vergleich zu den normalen Komplexen, die hier vorliegende lokalisierte Wechselwirkung erhebliche Abweichungen von den bekannten Gesetzmäßigkeiten bedingt. So ist die Lage der MV-Bande nur bis Tetracen der Ionisierungsenergie des Donators proportional. Pentacen fällt stark heraus. Die Lage der MV-Bande ist von Benzol bis Anthracen zwar rotverschoben gegen die ¹L_a-Bande des Aromaten, jedoch nimmt ihr Betrag in der gleichen Reihenfolge stark ab und geht ab Tetracen in eine Blauverschiebung über. Im Gegensatz zu den normalen E-D-A-Komplexen ist der Extinktionskoeffizient der MV-Bande bei den Aromaten/AlCl₃-Komplexen eine Zehnerpotenz größer. Bei Anthracen/AlCl₃ ergibt sich z. B. ein Wert von ε = 40000. Diese hohe Intensität läßt sich durch die Annahme einer Ladungsresonanz deuten, durch die sich der positive Aromatenrumpf stabilisiert. Für die AlCl₃-Komplexe mit Benzol, Naphthalin und Anthracen dürfte daher die Lichtabsorption durch die Ladungsresonanz der Aromaten-Kationen bestimmt sein.

[VB 605]

[1] H.-H. Perkampus, Z. physikal. Chem., Neue Folge, 13, 278 (1957); Z. Elektrochem. 62, 1152 (1958).