Lösungsmittel zu erhalten, wurden die Solvatationsenthalpien bestimmt. Unter Berücksichtigung der Verdampfungs- und Sublimationswärmen liegen diese pro Koordinationsplatz zwischen 35 und 10 Kcal und nehmen in der Reihe $SbCl_5 > FeCl_3 > AlCl_3 > TiCl_4 > GaCl_3 \sim SnCl_4 \sim BCl_3$ ab. Bei ersteren sind die Solvatationsenthalpien stark von der Konzentration abhängig, vermutlich zufolge des nur langsamen Abbaues von Polymerkörpern in stärker konzentrierten Lösungen.

Ferner wurden die ΔH-Werte für den Ligandentausch Solvens-Chlorid-Ion annähernd bestimmt. Diese liegen für $SbCl_5$ bei 6, für $TiCl_4$ bei 1,2 Kcal/Mol. Die Summe von Solvatationsenthalpie und Ligandentauschenthalpie entspricht der Wärmetönung des Bildungsgleichgewichtes des Chlorokomplexes. Die experimentelle Anordnung gestattet es, entsprechend genaue kalorimetrische Messungen mit reaktionsfähigen Lösungsmitteln, wie Phosphoroxychlorid, auszuführen.

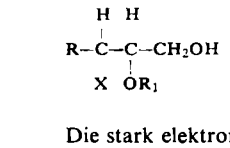
Neue Versuche zur β-Eliminierung

K. Kratzl, E. Wittmann und *E. Risnyovszky*, Wien

Gymnospermen-Ligninsulfosäure ist durch Alkali allein in Vanillin und Acetaldehyd bzw. Acetovanillon und Formaldehyd spaltbar [1]. Infusion von ^{14}C-markiertem Coniferin, markiert am C_3 oder C_2 der Seitenkette [2], zeigte, daß diese Spaltprodukte aus demselben Teil des Moleküls stammen.

Als eine β-Aryläther-Verknüpfung des Guajacylglycerins als wichtige Gruppierung des Lignins erkannt wurde, sulfitierten Vortr. als Modell den β-Guajacyläther des Guajacylglyzerins. Die Sulfogruppe tritt in α-Stellung ein *(1)*. Diese Sulfosäure gibt bei anaerober, alkalischer Hydrolyse in hoher Ausbeute und, verglichen mit dem Abbau der Ligninsulfosäure, in ähnlicher Kinetik sämtliche obige Abbauprodukte. Der nicht sulfitierte β-Aryläther sowie Guajacylglycerin geben wie Lignin selbst diese Spaltung nicht.

Es wurden Modellgruppierungen hergestellt und untersucht. Für den Mechanismus der Reaktion bietet eine β-Eliminierungsreaktion eine plausible Erklärung.



(1)

$R = C_6H_3(3{-}OCH_3)(4{-}OH)$
$R_1 = C_6H_4(2{-}OCH_3)$
$X = OH$ oder SO_3H

Die stark elektronenanziehende Sulfogruppe, aber nicht eine Hydroxyl-Gruppe, lockert das Proton am α-C-Atom. Es bildet sich über ein Carbanion unter β-Eliminierung des Phenolat-Anions ein Zwischenprodukt, das nach Austausch der Sulfogruppe gegen –OH die Enolform des ω-Hydroxypropioguajakons darstellt, das, als Aldol aufgefaßt, in Acetovanillon und Formaldehyd zerfällt. Findet eine sogenannte *Hibbert*sche Allyl-Umlagerung [3] statt, so bildet sich das 3-(3-Methoxy-4-hydroxyphenyl)-1.3-dihydroxy-propen-1, das sich zum Aldol des Vanillins und Acetaldehyds (hydratisierter Coniferylaldehyd) umlagert. Dieses spaltet sich wieder reversibel in Vanillin und Acetaldehyd.

Verhalten von Halogeniden in Silicatgläsern

L. Merker, Würzburg

Silicatglasschmelzen können verschieden große Mengen von Halogeniden homogen lösen, ohne beim Erkalten erkennbare Entmischungen oder Kristallisationen zu zeigen. Besonders stark beeinflußt das gelöste Halogenid die Viscosität des Glases im Bereich tiefer Temperaturen (z. B. Transformationstemperatur), da beim molaren Austausch von Oxyd durch Halogenid Si–O–Si-Brückenbindungen im räumlichen Silicat-Netzwerk durch Si-Halogen-Trennstellen ersetzt werden.

Bei üblichen Natron-Kalk-Gläsern läßt sich wegen der hohen Schmelztemperaturen (etwa 1400 °C) und der hohen Flüchtigkeit der übrigen Halogenide nur der Einfluß von Fluorid verfolgen. Dabei beobachtet man besonders die Ähnlichkeit von Fluorid und Hydroxyl-Ion (als Si-OH im Glas strukturell gebundenes Wasser) bezüglich der viscositätsherabsetzenden Wirkung, eine Ähnlichkeit, die kristallchemisch erklärlich ist.

Hoch-bleihaltige Gläser lösen relativ große Mengen sämtlicher Bleihalogenide; im Glas der Zusammensetzung 2 $PbO \cdot SiO_2$ lassen sich bis etwa 17 Mol % des PbO durch Halogenid ersetzen. Die Gläser lassen sich in abgeschmolzenen Kieselglasampullen herstellen; die Glasigkeit nimmt mit steigendem Halogengehalt zu.

Von den physikalischen Eigenschaften der Gläser ist neben der Dichte und der thermischen Ausdehnung bes. die Lichtbrechung interessant. Die Dichte sämtlicher halogenhaltiger Gläser ist geringer als die des entspr. Ausgangsglases; die thermische Ausdehnung nimmt in der Reihenfolge Fluor-Chlor-Brom-Jod stark zu; die Lichtbrechung wird durch Fluor und weniger durch Chlor erniedrigt, durch Brom und bes. Jod wird sie stark erhöht. Die Viscosität wird durch Fluor stark erniedrigt; Chlor läßt sie in einem weiten Konzentrationsbereich unverändert; Brom und bes. Jod erhöhen sie. Diese Eigenschaften lassen sich aus der Raumerfüllung, sowie den Eigenschaften und Bindungsverhältnissen der Bausteine erklären.

Die Infrarotspektren der Gläser lassen an dem Verhalten der OH-Banden (herrührend von Spuren von gelöstem Wasser) erkennen, daß Fluor vermutlich am Si gebunden, die übrigen Halogene am Pb gebunden vorliegen.

Über das Gift der Gelbbauch-Unke (Bombina variegata)

H. Michl und *Gertrude Kreil-Kiss*, Wien

Die Gelbbauch- oder Rotbauchunken (*Bombina variegata L.* bzw. *Bombina bombina L.*) scheiden bei Gefahr ein giftig wirkendes Hautsekret ab. Dieses reizt besonders stark die Schleimhäute; es ruft Niesen und Tränenfluß hervor und hämolysiert menschliche Erythrozyten bis zu Verdünnungen von 1:2000000. Die letalen Dosen (weiße Maus) sind etwa ein zehntel der der Viperidengifte.

Das lyophylisierte Sekret enthält etwa 10 % 5-Hydroxytryptamin (Serotonin), 5 % basische Polypeptide, 20 % freie Aminosäuren und 20–30 % lösliche Proteine, z. T. mit Enzymcharakter. Die Zusammensetzung ist weit weniger von dem Fundort, der Ernährung oder der Jahreszeit abhängig, als die der Schlangengifte. Aus dem Unkensekret wurden mittels Verteilungschromatographie und Chromatographie an ®Sephadex 25 vier Polypeptide isoliert und ihre Aminosäurezusammensetzung bestimmt. Eines der Peptide wurde in mg-Mengen hergestellt. Nach Abbauversuchen mit Subtilisin und Chymotrypsin wurde folgende Sequenz vorgeschlagen: Ala-Glu-His-Phe-Ala-Asp$(NH_2)_2$.

Über den Zusammenhang von Kovalenzradien und Bindungslängen mit den Elektronegativitäten

O. E. Polansky und *G. Derflinger*, Wien

Schomaker und *Stevenson* [1] haben eine empirische Formel für die Bindungslängen

$$d_{AB} = r_A + r_B - c \cdot (\chi_B - \chi_A) \qquad (1)$$

angegeben, in welcher $\chi_A < \chi_B$ die Elektronegativitäten, r_A und r_B die Kovalenzradien der Atome A und B, d_{AB} die

[1] *K. Kratzl*, Mh. Chem. *78*, 173 (1948); *80*, 313 (1949); *K. Kratzl*, Österr. Chemiker-Ztg. *49*, 144 (1948).

[2] *K. Kratzl* u. *G. Hofbauer*, Mh. Chem. *89*, 96 (1958).

[3] *L. Mitchell* u. *H. Hibbert*, J. Amer. chem. Soc. *66*, 602 (1944).

[1] *V. Schomaker* u. *D. P. Stevenson*, J. Amer. chem. Soc. *63*, 37 (1941).

Bindungslänge und c eine von der Bindungsordnung abhängige Konstante sind. Zur theoretischen Begründung dieser Formel betrachte man die normalisierte VB-Funktione ψ einer polaren Bindung

$$\psi = N\,(\psi_{cov} + \lambda \cdot \psi_{ion})\,, \qquad (2)$$

für die der ionische Anteil $\lambda^2/(1 + \lambda^2)$ beträgt. Auf Grund eines einfachen Modells erhält man für diesen andererseits $(\chi_B - \chi_A)/(\chi_B + \chi_A)$, woraus sich $\lambda^2 = (\chi_B - \chi_A)/2\,\chi_A$ ergibt Betrachtet man die Energie der kovalenten Bindung näherungsweise als harmonische Potentialfunktion

$$E_{cov} = {}^1/_2\, f\,[_{AB} - (r_A + r_B)]^2 \qquad (3)$$

und setzt man für die Energie der ionischen Bindung

$$E_{ion} = -e^2/d_{AB}\,, \qquad (4)$$

so erhält man für die Länge der polaren Bindung A–B

$$d_{AB} = r_A + r_B - \frac{e^2}{2 \cdot \chi_A \cdot f \cdot (r_A + r_B)^2} \cdot (\chi_B - \chi_A) \qquad (5)$$

Die Faktoren von $(\chi_B - \chi_A)$ in den Gl. (1) und (5) sind von gleicher Größenordnung.

Für die in diesen Ausdrücken vorkommenden Kovalenzradien konnte eine neue empirische Formel aufgestellt werden

$$r_A = \rho_A + 0{,}055\,(3{,}2 - \chi_A)^3\,, \qquad (6)$$

worin ρ_A eine nur von der Hauptquantenzahl der Valenzelektronen abhängige Konstante ist. Diese kann nach Gl. (6) als Kovalenzradius eines hypothetischen Elementes der Elektronegativität 3,2 aufgefaßt werden und liegt beim Vergleich mit Slater-Atom-Orbitalen so, daß jeweils 30% der Ladung außerhalb einer durch ρ_A beschriebenen Kugel liegen. Die von uns als Schalenkonstanten bezeichneten Größen ρ hängen ferner mit den Konstanten b_{ij} der von *Badger* [2] aufgestellten Beziehung für die Kraftkonstanten einfach zusammen:

$$b_{ij} \approx \rho_i + \rho_j - 0{,}80\ \text{Å} \qquad (7)$$

[2] *R. M. Badger*, J. chem. Physics *2*, 128 (1934).

E. Steininger, Frankfurt/M.

Über Phosphonigsäure-monoester-monochloride und deren Verwendung in der phosphor-organischen Synthese

Phosphonigsäure-monoester-monochloride sind durch partielle Veresterung von Dichlorphosphinen zugänglich; die Ausbeuten sind aber schlecht. Durch Konproportionierung werden sie aus Dichlorphosphinen und Phosphonigsäureestern glatt und in guter Ausbeute erhalten.

$$RPCl_2 + RP(OR')_2 \rightleftarrows 2\ RP(OR')Cl$$

Überraschenderweise ist das Gleichgewicht stark nach rechts verschoben. Durch Mischen der Komponenten in Äther und Destillation wurde Phenylphosphonigsäure-monoäthylester-monochlorid in 74% und Äthylphosphonigsäure-monoäthylester-monochlorid in 77% Ausbeute gewonnen. Diese Verbindungen sind thermisch unbeständig und zersetzen sich in der aromatischen Reihe ab 90 °C und in der aliphatischen Reihe ab 50 °C deutlich. Ihre Isolierung ist aber für weitere Umsetzungen nicht erforderlich; es kann das Gemisch der beiden Ausgangsverbindungen direkt für Reaktionen herangezogen werden.

Mit Organometallverbindungen, bes. mit Grignard-Verbindungen, wurden eine Anzahl unsymmetrische Phosphinigsäureester (RR''P(OR')) in Ausbeuten um 50% erhalten.

Veresterung ermöglicht die Darstellung unsymmetrischer Phosphonigsäureester (RP(OR')(OR'')) in Ausbeuten bis 80%; Mercaptane in Gegenwart einer Base, oder Mercaptide ergeben Phosphonigsäure-monoester-monothioester (RP(OR')(SR'')) mit 60 bis 75% Ausbeute und Amine liefern Phosphonigsäure-monoester-monoamide (RP(OR')(NR''$_2$)) in 65% Ausbeute. [VB 656]

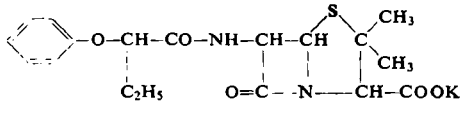
Therapiekongreß und Heilmittelausstellung

Karlsruhe, 26. August bis 1. September 1962

An der diesjährigen 14. Deutschen Therapiewoche in Karlsruhe nahmen rund 6000 Ärzte aus fast allenLändern Europas, aus den USA und Japan teil. Den Festvortrag hielt Prof. Dr. *Weitzel*, Tübingen, über das Thema „Die Biochemie in ihrer Bedeutung für die Medizin und insbesondere für die Therapie". Durch die Wahl dieses Themas sollte auf die steigende Bedeutung der Biochemie hingewiesen werden. Prof. Dr. *Gottron*, Präsident der Therapiewoche, führte u. a. aus, daß die neuen Arzneimittel zur Wiedergesundung und Lebensverlängerung sowie zur Erhaltung der Arbeitskraft beitragen, doch sei es wichtig, sich auch mit den Nebenwirkungen der Heilmittel auseinanderzusetzen. Er sprach sich entschieden gegen die neuerdings vielfach geforderte, staatliche Kontrolle der Arzneimittelproduktion aus und erklärte, auch der Staat habe keine übernatürlichen Möglichkeiten, ein neues Präparat zu prüfen, ehe es den Menschen verabreicht werde. Die namhafte pharmazeutische Industrie sei durchaus in der Lage, Arzneimittel genau zu untersuchen und prüfe aus eigener Verantwortung und unabhängig davon, ob sie von staatlichen Organen oder von anderer Seite beaufsichtigt werde. Dr. *Kohlstaedt* (Bundesverband der pharmazeutischen Industrie), betonte, daß weder die Änderung des Arzneimittelgesetzes noch eine allgemeine Rezeptpflicht für neue Substanzen vor unliebsamen Überraschungen schützen könnten; er forderte aber eine noch engere Zusammenarbeit zwischen pharmazeutischer Industrie und behandelndem Arzt, durch die allein eine größere Sicherheit gewährleistet werden könne.

An der Heilmittelausstellung beteiligten sich etwa 230 Firmen. Aus der Fülle der neuen Präparate werden hier einige derjenigen genannt, die neue chemische Verbindungen enthielten.

Neue peroral wirksame Penicillin-Derivate wurden vor allem von den Farbenfabriken Bayer sowie auch von den Farbwerken Hoechst herausgebracht: Das Baycillin®, *(1)*, (Bayer) entspricht in seinem Wirkungsbereich dem Penicillin V, besitzt jedoch größere Penicillinase-Festigkeit, so daß mit den klinisch erreichbaren Baycillin-Konzentrationen leicht- bis mittelresistente Staphylokokken gehemmt werden können. *(1)*, generic name: Propicillin, ist D,L-α-Phenoxy-n-propyl-penicillin-Kalium; es wird durch Reaktion von 6-Aminopenicillansäure mit D,L-α-Phenoxybutyrylchlorid erhalten; Fp = 210 °C (Zers.); $[\alpha]^D_{22}$ + 211° (c:3,5 in Wasser); leicht löslich in Wasser.



(1)