

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

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

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 Potenzialfunktion

$$E_{cov} = 1/2 f [r_{AB} - (r_A + r_B)]^2 \quad (3)$$

und setzt man für die Energie der ionischen Bindung

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

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

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

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

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

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] auf-

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

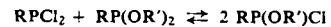
gestellten Beziehung für die Kraftkonstanten einfach zusammen:

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

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 Phosphonigsäure-estern glatt und in guter Ausbeute erhalten.



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]

[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 allen Ländern 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 zw.

schen 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 Farbensfabriken 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.); $[\alpha]_{22}^D + 211^\circ$ (c:3,5 in Wasser); leicht löslich in Wasser.

