

rüben. Hier bewirkt Triphenylzinnacetat neben einer hohen Ertragssteigerung eine Qualitätsverbesserung des Erntegutes. Brestan ist das einzige Fungizid, das neben der Krautfäule (*Phytophthora infestans*) auch die Knollenfäule der Kartoffel wirksam bekämpft. In der Wirkung gegen die Blattfleckenkrankheit der Rübe (*Cercospora*) übertrifft es alle anderen Fungizide. Mit einer beachtlichen Ertragssteigerung an Blatt- und Rübenmasse geht eine signifikante Erhöhung des Zuckergehaltes und Senkung des schädlichen Stickstoffgehalts der Rübe einher.

Auch in der Bekämpfung der Blattfleckenkrankheit des Selleries (*Septoria*) und der Brennfleckenkrankheit der Bohne (*Colletotrichum*) übertrifft Triphenylzinnacetat Kupferoxydchlorid und organische Fungizide. Gute Resultate wurden auch bei der Bekämpfung von *Phytophthora palmivora* in Kakao und von *Cercospora*-Blattfleckenkrankheiten der Erdnuß erzielt.

Auf Grund toxikologischer Untersuchungen an Ratte, Hund, Katze, Meerschweinchen und Maus kann Triphenylzinnacetat als mäßig giftig bezeichnet werden. Die akute perorale LD₅₀ beträgt 125–400 mg/kg Ratte. Triphenylzinnacetat zeigte an Ratten bei täglicher Zufuhr von 5–25 ppm nach 170 Tagen keine kumulative Giftwirkung. Zweijährige Fütterungsversuche mit Hunden hatten das gleiche Ergebnis. Ernährungsphysiologische und radiometrische Untersuchungen bei Rindern und Schafen ergaben, daß der Wirkstoff bei peroraler Applikation nur sehr schlecht resorbiert und schon im Verlauf von 6–8 Wochen aus dem Körper ausgeschieden wird. Triphenylzinnacetat ist wenig persistent; in Gegenwart von Wasser wird es hydrolysiert. Triphenylzinnhydroxyd

wird durch Licht, vorwiegend im UV-Bereich, unter Abspaltung von Phenylgruppen zu anorganischen Zinnverbindungen abgebaut. Daraus erklärt sich die kurze biologische Halbwertszeit von 3–4 Tagen im Freiland.

Neuere Toxizitätsuntersuchungen mit Organozinn-Verbindungen

O. R. Klimmer, Bonn

Die biochemischen Untersuchungen von Aldridge und Cremer sowie von Moore und Brody mit Alkylzinn-Verbindungen ergaben, daß diese Stoffe in den Stoffwechsel der Zellen eingreifen, wobei die Dialkyl-Verbindungen die α -Ketoxydase, die Trialkyl-Verbindungen vor allem die oxydative Phosphorylierung und die Mitochondrien-Funktionen hemmen. Diese Ergebnisse wurden bei Versuchen *in vitro* gewonnen; sie lassen sich am Ganztier nicht wiederholen, vermögen auch nicht die auffallenden Wirkungsunterschiede dieser Stoffgruppen an verschiedenen Tierarten zu erklären, die Tauberger und Klimmer fanden. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Barnes und Mitarbeitern konnten erstere zeigen, daß die Wirkungen von Di- und Triäthylzinn-Verbindungen bei intravenöser Injektion an Ratten und Kaninchen übereinstimmen, was bei oraler Zufuhr nicht der Fall ist, da die Dialkylzinn-Verbindungen infolge Vernetzung offensichtlich gewisse Körperbarrieren schlechter durchdringen und im Zentralnervensystem weniger oder gar nicht wirksam werden. Der neue Zinnstabilisator Butylthiostannonsäure ist nicht toxisch; eine carcinogene Wirkung von Organozinn-Verbindungen war bisher nicht nachzuweisen. [VB 771]

Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

29. und 30. November 1963 in München

Anlässlich des 70. Geburtstags von Prof. Dr. G. Scheibe, München, fand am 29. und 30. November 1963 ein Festkolloquium statt.

Schweratomeinfluß auf die Polarisation der Triplett-Singulett-Phosphoreszenz organischer Verbindungen

F. Dörr, H. Gropper und N. Mika, München

Die Triplett-Singulett-Phosphoreszenz organischer Moleküle in isotroper fester Lösung ist bei Erregung mit linear polarisiertem Licht ebenfalls teilweise polarisiert. Theoretisch ist in der Ebene senkrecht zum elektrischen Vektor des Erregerlichts ein Polarisationsgrad $\rho = 0,5$ zu erwarten, wenn das absorbierende und das emittierende Übergangsmoment in der Molekel parallel liegen; wenn sie senkrecht aufeinander stehen, wird $\rho = -0,33$ [1]. Die $\pi-\pi^*$ -Absorptionsübergänge ebeiner Molekeln sind alle in der Molekelebene polarisiert. Dagegen besteht bei vielen aromatischen Kohlenwasserstoffen die Triplett-Singulett-Phosphoreszenz im wesentlichen aus nur einer intensiven Komponente, die senkrecht zur Molekelebene polarisiert ist [2]. Halogen-Substituenten, z.B. in Naphthalin, verstärken aber andere Komponenten der Phosphoreszenz, die in der Molekelebene polarisiert sind. Die damit verbundene Intensivierung der Emission ist als Schwer-

[1] W. L. Lewischin, Z. Physik 32, 307 (1925).

[2] H. Gropper u. F. Dörr, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 46, 193, 202 (1963).

atomeffekt bekannt [3]. Die Überlagerung verschieden polarisierter Komponenten drückt sich auch im Polarisationsgrad aus, der mit zunehmender Ordnungszahl des Substituenten positiver wird [4]. Ein ähnlicher Einfluß wurde nun in der Reihe Fluoren, Dibenzofuran, Carbazol und Dibenzothiophen gefunden, in der ρ von $-0,32$ bis $+0,04$ ansteigt.

Die Theorie der Triplett-Singulett-Übergänge [5] gibt Auswahlregeln für die Mischung von Singulett- und Triplett-Zuständen über die verschiedenen Komponenten des Spin-Bahnoperators {LS}. Unter der Annahme, daß bei den untersuchten Verbindungen nur der niedrigste Triplettzustand T₀ der Symmetrie 3L_a oder 3L_b durch Spin-Bahn-Kopplung merklich beeinflußt wird, ergeben sich die folgenden Kombinationen als die wahrscheinlichsten (Koordinaten: x = Längsachse; z = Querachse, y = senkrecht zur Molekelebene):

1. Ist $T_0 \equiv {}^3L_a$ (z-Symmetrie), so mischen damit
 - a) über {LS}_x ein $S(\sigma, \pi^*)$ -Zustand; Polarisation nach y;
 - b) über {LS}_y ein S_x-Zustand (wahrscheinlich 1L_b); Polarisation nach x. (S = Singulett).
2. Ist $T_0 \equiv {}^3L_b$ (x-Symmetrie), so mischen damit
 - a) über {LS}_y ein S_z -Zustand (wahrscheinlich 1L_a); Polarisation nach z;
 - b) über {LS}_z ein $S(\sigma, \pi^*)$ -Zustand, Polarisation nach y.

[3] D. S. McClure, N. W. Blake u. P. L. Hanst, J. chem. Physics 22, 255 (1954).

[4] F. Dörr, H. Gropper u. N. Mika, Z. Naturforsch. 18a, 1025 (1963).

[5] D. S. McClure, J. chem. Physics 17, 665 (1949); 20, 682 (1952).