

Während es so gelang, in Übereinstimmung mit Arbeiten Carlsons zwei Arten der Energieerzeugung zu erfassen, ließ sich die dritte Art, nämlich Hills Verkürzungswärme, noch nicht nachweisen. Da es aber gute Gründe für das Auftreten einer Verkürzungswärme gibt, die als Wärmeverlust bei einer Arbeitsleistung unter Nicht-Idealbedingungen zu deuten wäre, bildet diese Diskrepanz ein dringend zu klärendes Problem. Der kürzlich von Davies erbrachte Nachweis, daß primär ATP abgebaut wird, erscheint auf den ersten Blick als eine Bestätigung des Erwarteten. Bemerkenswert ist jedoch, und es scheint, daß wir das bestätigen können, daß ein beträchtlicher Teil des Aktivierungsstoffwechsels erst in der Relaxa-

tionsphase des Kontraktionszyklus auftritt, während die Aktivierungswärme schon früher nachzuweisen ist. Diese Differenz bleibt gleichfalls zu klären.

Solange derart grundlegende Fragen der Energiebilanz ungeklärt sind, erscheint es verfrüht, die Energieverhältnisse bei der Muskelkontraktion auf molekularem Niveau zu behandeln. Es wurden jedoch einige Fragen, die damit in Zusammenhang stehen, diskutiert, u. a. die bei der Bindung und Spaltung von ATP auftretenden Energieeffekte, die Bedeutung einer spezifischen Konformation der Myosin-Adenosintriphosphatase, die Beteiligung des Actins und der Wert des Curieschen Theorems für die biologische Energetik.

[VB 795]

RUND SCHAU

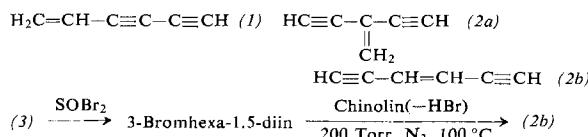
Chlorpentafluorid sollte auf Grund theoretischer Überlegungen etwa so stabil wie Xenontetrafluorid und somit existenzfähig sein. Den Beweis für die Richtigkeit der Theorie erbrachte D. F. Smith durch die Synthese der Verbindung. Ein Gemisch aus F_2 und ClF_3 (Molverhältnis 14:1) wurde 1 Std. bei 250 atm auf 350 °C erhitzt. Das Reaktionsprodukt enthält ClF_5 , wie u. a. massenspektrometrisch gezeigt wurde. Eine fast reine ClF_5 -Probe, die nur wenige Prozent ClF_3 enthielt, war bei -196 °C ein weißer Festkörper, bei -100 °C eine farblose bis blaßgelbe Flüssigkeit mit einem erheblich höheren Dampfdruck als ClF_3 . Das IR-Spektrum ähnelt den Spektren von BrF_5 und $XeOF_4$. Offenbar besitzt ClF_5 wie diese Verbindungen die Struktur einer quadratischen Bi-pyramide. / Science (Washington) 141, 1039 (1963) / -Ko.

[Rd 801]

Ein neues Verfahren zur gaschromatographischen Identifizierung von Substanzen haben J. Franc und S. Michajlova ausgearbeitet. Die Analysenprobe wird gleichzeitig auf vier Kolonnen verteilt, die mit verschiedenen stationären Phasen beschickt sind. Aus den Kolonnen tritt der Gasstrom in einen gemeinsamen Detektor mit angeschlossenem Schreiber. Dieser zeichnet den Verlauf der Elutionskurven der vier Kolonnen spektrenartig auf. Im Idealfall, d. h. wenn die Elutionszeiten für die vier Kolonnen verschieden sind, erhält man ein „Spektrum“ mit vier Maxima. Durch Vergleich mit Standard-Chromatogrammen kann man die Substanz identifizieren. Als stationäre Phasen haben sich besonders bewährt 3,5-Dinitrobenzoylester des Trimethylenglykol-butyläthers, Polyäthylenglykol-adipat, Silicon-Elastomer E 301 (Griffin & George, London) und Destillationsrückstände von Methylphenyl-siliconöl. / 4. Symp. über Gas-Chromatographie, Leuna 1963, S. 32 / -Ko.

[Rd 795]

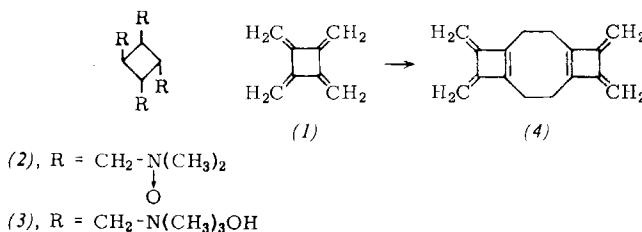
Über Isolierung, Identifizierung und Synthese isomerer Hexadiene aus Lichtbogenacetylen berichten T. Böhm-Gössl, W. Hunsmann, L. Rohrschneider, W. M. Schneider und W. Ziegenbein. Aus dem Gegenströmerkondensat, das bei der Kondensation der höhersiedenden Bestandteile des Lichtbogenacetylyens anfällt, wurden gaschromatographisch drei C₆-Acetylenkohlenwasserstoffe isoliert, die darin in Mengen von 0,1–1 % enthalten sind. UV-, IR- und Massenspektrum ergaben, daß Triacetylen vorliegt. Die Hauptkomponente



(1,3 %) hatte ein C₆H₄ entsprechendes Massenspektrum ($\lambda_{max} = 270, 255, 242 \text{ m}\mu$), enthielt eine Vinyldoppelbindung in Konjugation zu einer Acetylenbindung, eine mittelständige und eine endständige Acetylengruppe und zwei Typen

von H-Atomen, die mit dem C-Atom einer Dreifach- und einer Doppelbindung verknüpft waren. Das Häufigkeitsverhältnis 1:3 von Acetylen-H zu Olefin-H entspricht der Konstitution von 1-Hexen-3,5-diin (1). Das NMR-Spektrum scheidet die anderen möglichen Konstitutionen aus. Das dritte C₆-Acetylen (0,1 %) wurde mit Polypropylenglykol als stationärer Phase abgetrennt. Nach IR- und Massenspektrum kamen die Strukturen (2a) und (2b) in Betracht. (2a) wurde aus Penta-1,4-diin-3-ol, (2b) aus Hexa-1,5-diin-3-ol (3) synthetisiert. Demnach ist trans-3-Hexen-1,5-diin (2b) im Lichtbogenacetylen vorhanden, cis-3-Hexen-1,5-diin war aus Rohacetylen nicht isolierbar. Vielleicht kommt es spurenweise vor und tritt mit Triacetylen aus dem Gaschromatographen aus. / Chem. Ber. 96, 2504 (1963) / -Ma. [Rd 791]

Tetramethylencyclobutan (1), einen kreuzweise konjugierten Kohlenwasserstoff, synthetisierten G. W. Griffin und L. I. Peterson. (1) entsteht durch thermische Zersetzung von cis.trans.cis-Tetra-(dimethylaminomethyl)-cyclobutanetetroxyd (2) bei 250 °C im N₂-Strom unter verminderter Druck [das entweichende Gas wird bei -78 °C in Hexan aufgefangen (Ausbeute 1–2 %)], sowie durch thermische Spaltung von cis.trans.cis-Tetra-(trimethylammoniummethyl)-cyclobutanetetrahydroxyd (3) bei 115–250 °C unter den

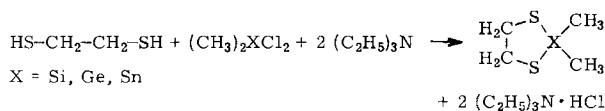


gleichen Bedingungen (1 %). In 50 % Ausbeute wird (1) durch Dehydrohalogenierung von Tetrahalogenmethylcyclobutan, z. B. der trans.trans.trans-Tetrabromverbindung (mit NaOCH₃ in Äthanol) bei 0 °C, erhalten. Eine thermische Dimerisierung von 1,2,3-Butatrien zu (1) gelingt nicht. (1) ist sehr sauerstoff-empfindlich, gegen verdünnte Säuren und Basen aber ziemlich resistent. Beim Erwärmen einer Lösung von (1) auf Raumtemperatur tritt Dimerisierung zum sauerstoff-empfindlichen (4) ein, das bei Lufteinwirkung in ein unlösliches Polymeres übergeht. Die katalytische Hydrierung von (1) gibt ausschließlich cis,cis,cis-Tetramethylcyclobutan. / J. Amer. chem. Soc. 85, 2268 (1963) / -Ma. [Rd 820]

Über Naphthalin-Magnesium als neues Metallierungsmittel berichten C. Ivanoff und P. Markov. Bei kräftigem Röhren von Mg-Pulver und Naphthalin in flüssigem NH₃ tritt Grünfärbung ein, die sich bei Ätherzusatz unter Auflösung des Mg verstärkt. Äthanol entfärbt die Lösung, und es läßt sich 1,4-Dihydronaphthalin, Fp = 24–25 °C, isolieren. Die Zerset-

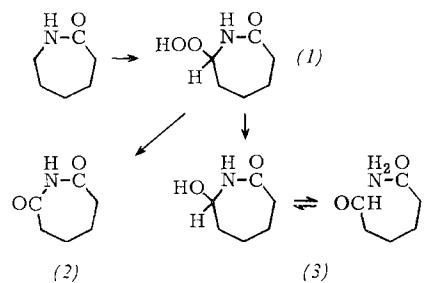
zungsreaktion spricht für die Bildung von Naphthalin-Mg, das sich analog Naphthalin-Na als Metallierungsmitel verwenden lässt. Es reagiert mit aktiven Methylengruppen, z. B. mit Benzylcyanid und anschließend mit Äthyljodid zu α -Phenylbutyronitril, $K_p = 122$ bis $123\text{ }^\circ\text{C}/18$ Torr. Die Metallierung von Phenylessigsäureäthylester in absolutem Benzol statt in Äther führt zu α,γ -Diphenylacetessigester, $F_p = 77,5$ bis $78,5\text{ }^\circ\text{C}$, Ausbeute 61 %. / Naturwissenschaften 50, 688 (1963) / -Ma. [Rd 790]

Si-, Ge- oder Sn-haltige fünfgliedrige Heterocyclen mit Schwefelatomen im Ring synthetisierten *M. Wieber* und *M. Schmidt*, nachdem früher bereits entsprechende Sechsringe aufgebaut worden sind. Dithioglykol reagiert mit äquivalenten Mengen Triäthylamin und Dimethyldichlorsilan, -german sowie -stanna in siedendem Benzol unter Bildung von 2,2-Dimethyl-2-sila-1,3-dithiacyclopantan, $K_p = 75-77\text{ }^\circ\text{C}/12$ Torr, 2,2-Dimethyl-2-germa-1,3-dithiacyclopantan, $K_p = 87-93\text{ }^\circ\text{C}/12$ Torr, bzw. 2,2-Dimethyl-2-stanna-1,3-dithiacyclopantan, $K_p = 113-115\text{ }^\circ\text{C}/5$ Torr, $F_p = 82-83\text{ }^\circ\text{C}$. Die Ausbeuten



sind gut. Die Verbindungen riechen sehr unangenehm und werden von heißem Wasser rasch zersetzt. / Z. Naturforsch. 18b, 846 (1963) / -Ma. [Rd 789]

Caprolactam-hydroperoxyd, den ersten Vertreter eines neuen Peroxydtyps, stellten *A. Rieche* und *W. Schön* dar. Eine Caprolactam-Schmelze nimmt bei $75\text{ }^\circ\text{C}$ Sauerstoff auf; dabei entsteht das Hydroperoxyd (1) in sehr geringer Ausbeute. Reines, kristallines (1) schmilzt bei $139\text{ }^\circ\text{C}$ unter heftigem Aufschäumen. Co(II)- und Fe(II)-Salze katalysieren die Umwandlung von (1) in Adipinsäureimid (2), das auch durch



Caprolactam-Oxydation bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ entsteht. Bei der Hydrierung bildet (1) das Amid des Adipinsäure-halbaldehyds (3). Caprolactam-hydroperoxyd stört die Caprolactam-Polymerisation in gleicher Weise wie Luftsauerstoff. / Z. Chem. 3, 451 (1963) / -Kr. [Rd 842]

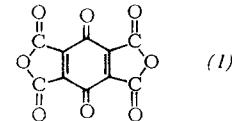
Die Kristallstruktur von Kaliummethyllat untersuchte *E. Weiss*. KOCH_3 ist nach Röntgenpulverdiagrammen tetragonal mit $a = 3,95\text{ \AA}$, $c = 8,77\text{ \AA}$ $Z = 2$, Raumgruppe $P4/nmm$ - D_{4h}^7 , ber. Dichte $1,70 \pm 0,006\text{ gcm}^{-3}$, exp. Dichte $1,2-1,5$. Jedes O-Atom ist nach Art eines verzerrten Oktaeders von fünf K-Ionen und einer CH_3 -Gruppe umgeben. Die Verbindung hat eine Doppelschichtstruktur, wobei die KOCH_3 -Einheiten senkrecht zur Ebene angeordnet sind und die CH_3 -Gruppen abwechselnd auf den Seiten der Ebene stehen. Die Anordnung von O und K gleicht weitgehend der in K-Acetylendiolat. / Helv. chim. Acta 46, 2051 (1963) / -Ma. [Rd 854]

Synergistische Antioxydantien für Polyäthylen beschreiben *W. L. Hawkins*, *M. A. Worthington* und *H. Sautter*. Bisher hat man die thermisch initiierte Oxydation durch Verbindungen mit beweglichem Wasserstoff AH (sterisch gehinderte Phenole; sek. aromatische Amine) inhibiert: der Kettenträger ROO^\cdot wird als ROOH abgefangen, A^\cdot kann die Kette

nicht fortsetzen. Photo-initiierte Oxydation wurde durch zugesetzten Lampenruß begegnet.

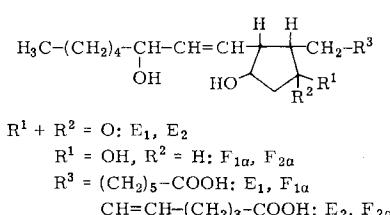
Bei der Kombination von Lampenruß mit freiem S, SO_2 , organischen Sulfiden (Dilauryl-thiodipropionat), Disulfiden (β -Naphthyl-disulfid), Thiolen (β -Thionaphthol), Thiosulfonaten RSOSR' und Thiosulfonaten fand man wirksamere Antioxydantien. An Stelle des Lampenrußes kann man so verschiedene Verbindungen wie Naphthacen, Perylen, Coronen, alkylierte Diphenochinone und Diphenylpolyene einsetzen, da auch an den „sauerstoff-freien“ Verbindungen oberflächlich gebildete O-Funktionen (chinoid, phenolisch, lactonisch), die zum AH-Typ reduziert werden, maßgebend sind. Oft müssen jedoch auch die S-Komponenten erst zu einer wirksameren Form oxydiert werden (Disulfid \rightarrow Thiosulfat). Eine synergistische Wirkung der S-Verbindungen ist unbezweifelt, da sie allein entweder überhaupt nicht inhibieren oder die Gesamtinhibition die der Komponenten weit übersteigt. Die S-Verbindungen bewirken zweierlei: Regeneration des AH (z. B. durch Disulfid, Thiol) und direkte katalytische Peroxyd-Zersetzung (z. B. durch SO_2 , RS^\cdot). / J. polymer Sci. A 1, 3489 (1963) / -Jg. [Rd 829]

1,4-Benzochinontetracarbonsäure-dianhydrid (1), eine sehr reaktionsfähige Verbindung und eine der stärksten π -Säuren, synthetisierte *P. R. Hammond*.



Die Verbindung wurde aus dem entsprechenden Hydrochinon durch Oxydation mit Stickoxyden erhalten und als tiefroter Benzol-Komplex (1:1) isoliert. (1) ist in den meisten Lösungsmitteln unlöslich; in einigen Aromaten bilden sich farbige Lösungen der Charge-Transfer-Komplexe (Benzol, orange; Toluol, rot; m-Xylo, magentarot; Mesityl, violett). Die breiten Einzel-Banden der Lösungen zeigen, daß (1) einer der stärksten π -Elektronenacceptoren ist. Die Halbwertszeiten der instabilen Komplexe liegen zwischen 1000 (Benzol) und 0,05 min (Hexamethylbenzol). (1) ist an trockener Luft beständig und wird bei Feuchtigkeitszutritt blau. Es ist bis $140\text{ }^\circ\text{C}$ unzersetzt erhitzbare. / Science (Washington) 142, 502 (1963) / -Ma. [Rd 821]

Isolierung und Identifizierung der Prostaglandine, einer Gruppe von sauren, lipidlöslichen Substanzen, welche die glatte Muskulatur stimulieren und den Blutdruck senken, gelang *B. Samuelsson* aus dem Plasma menschlichen Samens. Durch Extraktion mit 80-proz. Alkohol, Ansäuern mit 3 N HCl nach Einengen des Extraktes, Ausziehen mit Äther und 3-stufige Verteilung zwischen Äther/Äthanol-Wasser wurde ein Rohprodukt isoliert, das durch mehrere chromatographische Arbeitsgänge in Prostaglandin E₁, E₂, E₃ sowie F_{1α} und F_{2α} getrennt wurde. Die Strukturen wurden durch vergleichende Chromatographie sowie IR- und NMR-spektroskopische Analyse aufgeklärt. Die Verbindungen des F-Typs können durch Reduktion der Ketogruppe aus denen der E-Gruppe

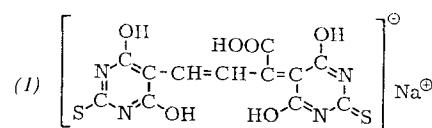


gebildet werden. Die biologische Aktivität wurde am isolierten Kaninchenuoden geprüft, wobei 1 μg kristallines Prostaglandin E₁ ($F_p = 114-115\text{ }^\circ\text{C}$) als Einheit diente. / J. biol. Chemistry 238, 3229 (1963) / -De. [Rd 814]

Über Formyl-brenztraubensäure und den Farbstoff der Warren-Reaktion berichteten R. Kuhn und P. Lutz. Die Warren-Reaktion dient zur colorimetrischen Bestimmung freier Sialinsäuren. Als Zwischenprodukt soll dabei Formyl-brenztraubensäure auftreten; weder sie noch der Farbstoff waren in Substanz bekannt.

Kuhn und Lutz synthetisierten aus Brenztraubensäure-äthylester und Orthoameisensäure-äthylester den Äthoxymethylen-brenztraubensäureäthylester ($K_p = 135-138 \text{ }^\circ\text{C}/11 \text{ Torr}$; 23 % Ausb.). Er gab beim Verseifen nach Claisen rotbraune Flocken, (Natriumsalz der Formylbrenztraubensäure), deren wässrige Lösung beim Erhitzen mit 2-Thiobarbitursäure tief

rot wurde. Die rote Lösung schied blaue Kristallchen aus (45 % Ausb.). Dieser Farbstoff (I) zeigt das gleiche Absorptionsspektrum wie der Farbstoff der Warren-Reaktion



($\lambda_{\max} = 550 \text{ m}\mu, \epsilon_{\max} = 1,34 \cdot 10^5$ in Cyclohexanon). / Biochem. Z. 338, 554 (1963) / -De. [Rd 838]

LITERATUR

Atomphysik und menschliche Erkenntnis. Von Niels Bohr. Reihe: Die Wissenschaft, Sammlungen v. Einzeldarst. aus allen Gebieten der Naturwissenschaft. Herausgeg. v. W. Westphal. Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1958. 1. Aufl., XIII, 104 S., 8 Abb., geb. DM 9.40.

Die in dem Bande zusammengefaßten, aus den Jahren 1933 bis 1957 stammenden Aufsätze Bohrs dienen im wesentlichen dazu, die Tragweite des von Bohr in die Physik eingeführten Gedankens der Komplementarität in seiner Ausdehnung auf andere Wissensgebiete zu bestimmen. Zu diesen Gebieten gehören Biologie, Psychologie, Soziologie und Anthropologie. Ontologisch ist der Begriff der Komplementarität fundiert in einem verschiedentlich sich zeigenden Ganzheitszuge der Wirklichkeit, welcher eine scharfe und ein für allemal zu vollziehende Trennung von Subjekt und Objekt unmöglich macht. In der Biologie führt der Komplementaritätsgedanke zu einem Ausgleich der mechanistischen und vitalistischen Einstellung. Für die Psychologie weist Bohr auf die Komplementarität von Gedanke und Gefühl, insbesondere der bewußten Überlegung von Handlungsmotiven und dem Erleben eines Willensgefühls hin. Einem allen genannten außerphysikalischen Wissenschaften gemeinsamen Grenzgebiet gehört die Komplementarität von Instinkt und Vernunft an. Auf einer sehr allgemeinen Ebene liegt schließlich die Komplementarität zwischen dem Gebrauch eines jeden Begriffes und dem Versuch seiner präzisen Definition. Gerade in diesem Zusammenhang bekundet sich Bohrs scharfes Bewußtsein von der Möglichkeit und Grenze aller Wissenschaftlichkeit.

E. Scheibe [NB 143]

Linear and Stereoregular Addition Polymers: Polymerization with Controlled Propagation. Von N. G. Gaylord und H. F. Mark. Polymer Reviews, Bd. II. Herausgeg. v. H. F. Mark. Interscience Publ., Inc., New-York-London 1959. 1. Aufl., X, 571 S., geb. \$ 17.50.

Auf kaum einem anderen Gebiet der organischen Chemie dürfte, ausgelöst durch die Entdeckungen von Ziegler und Natta, in den letzten Jahren ein ähnlicher Forschungsaufwand getrieben worden sein, wie auf dem der Olefinpolymerisation. Es ist darum nicht verwunderlich, daß die große Zahl von Ergebnissen der linearen und stereospezifischen Polymerisation, die teils in Veröffentlichungen, zum größten Teil aber in Patenten niedergelegt sind, heute nur schwer übersehbar ist. Deshalb ist es ein großes Verdienst von Norman G. Gaylord und Herman F. Mark, daß sie versucht haben, die Vielzahl von Erkenntnissen zu sichten, zu ordnen und zusammenfassend zu interpretieren. Außer den Katalysatoren vom Ziegler-Typ werden auch andere Katalysatortypen (Phillips-, Lithium-, Bor-, Alfin-Katalysatoren usw.) in besonderen Abschnitten behandelt. Selbstverständlich gehen bei einem solchen noch in voller Entwicklung befindlichen Gebiet die Ansichten über diese oder jene Angabe, sehr oft in Patenten nur nebenbei mitgeteilt, auseinander.

Die übersichtliche Darstellung des Versuchsmaterials und vor allem der Tabellen der Patente, nach Monomeren und

Katalysatoren unterteilt, mit einem reichen Literaturverzeichnis nach jedem Kapitel, sind wesentliche Merkmale des Buches. Nicht nur der Wissenschaftler, sondern auch der Praktiker in dieser sich so rasch entwickelnden Großindustrie kann diesem zusammenfassenden Werk, dessen Literaturangaben bis Februar 1959 gehen, viele Anregungen und Erklärungen entnehmen.

Eine Neuauflage wird sich in einigen Jahren kaum umgehen lassen. Trotzdem ist diese Monographie ebenso notwendig wie wertvoll und den Autoren gebührt Dank und Anerkennung.

O. Horn [NB 149]

Automatic Titrators. Von J. P. Phillips. Academic Press, New York-London 1959. 1. Aufl., VIII, 225 S., geb. \$ 6.-.

Die Stellungnahme zu einer Monographie, die vor nunmehr 5 Jahren erschien und entsprechend dem Vorwort des Verfassers die Literatur bis zum Herbst des Jahres 1958 berücksichtigt, ist besonders problematisch, wenn ein Spezialgebiet beschrieben wird, welches in zügiger Entwicklung begriffen ist. Die Folge ist eine nicht unerhebliche Skepsis über den Wert dieses Buches. Erfreulicherweise schwindet diese Skepsis bei eingehender Durchsicht dieser Monographie. Man muß dem Autor bestätigen, daß hier trotz aller Problematik eine didaktisch überaus klare Darstellung der allgemeinen Zusammenhänge für automatische Titratoren vorliegt.

Ausgehend von einer erfreulich klaren Definition der Begriffe werden im 2. Kapitel Vor- und Nachteile automatischer Büretten, Indikatormethoden, Titrierkurven und Registriervorrichtungen beschrieben. Das 3. Kapitel ist automatischen potentiometrischen Titratoren gewidmet, das 4. behandelt automatische Titratoren mit amperometrischer, konduktometrischer und thermometrischer Endpunktsanzeige, das 5. Kapitel behandelt automatische photometrische Titratoren und das 6. automatische coulometrische Titratoren bei Verwendung sämtlicher elektrometrischer Endpunktsanzeigemethoden. Deutlich getrennt werden Titratoren behandelt, mit denen vollautomatisch und kontinuierlich ohne Eingriff eines Laboranten titriert werden kann. Dieses Kapitel ist relativ kurz gefaßt, da der Autor den Schwerpunkt auf die eigentliche Titrationsfunktion gelegt hat. Begrüßenswert ist eine in Kapitel 8 gegebene Zusammenstellung der im Handel erhältlichen Geräte sowie eine Tabelle bekannter Anwendungen in Kapitel 9. Auf 4½ Seiten wird als Anhang eine „Terminologie der Elektronik“ gegeben – ein etwas zweifelhaftes Beginnen. Doch auch dieser Anhang versöhnt beim Lesen, da er dem Chemiker doch recht wertvolle Hinweise liefert.

Das Buch darf nicht als eine eingehende und ausführliche Monographie über automatische Titratoren angesehen werden, sondern als ein für den Chemiker gedachter Abriß der wesentlichen Gegebenheiten und Gesichtspunkte bei automatischen Titratoren. In dieser Bescheidung kann das Buch bestens empfohlen werden. Die Ausstattung des Buches ist vorbildlich.

K. Cruse [NB 158]