

schrecken metastabil erhalten werden. Die Struktur für $15 \text{ CaO} \cdot 2 \text{ P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{ B}_2\text{O}_3$ ist nicht bekannt; aus Pulveraufnahmen ist jedoch auf eine weite Verbreitung des Typs zu schließen: isostrukturelle Phasen mit größerem Stabilitätsbereich und einer gewissen Phasenbreite finden sich in den Systemen $\text{SrO}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3$ und $\text{BaO}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3$, und Verbindungen des Typs $6 \text{ MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Mg, Zn, Cd, Mn, Co, Ni}$) zeigen ähnliche Pulverdiagramme. $2\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ kristallisiert hexagonal und ist ein Glied einer isotypen Reihe $2\text{MO} \cdot \text{X}_2\text{O}_5 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, von der bisher die Verbindungen mit $\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$ und $\text{X} = \text{P, As}$ dargestellt werden konnten. Neben den ternären Verbindungen wurden im System $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3$ zwei Bereiche fester Lösungen gefunden, die strukturell dem Apatittyp [1] und dem Typ des β -Tricalciumphosphats [3] zuzuordnen sind. Den festen Lösungen mit Apatitstruktur liegt eine kombinierte Substitution (von BO_4^{5-} für PO_4^{3-} -Gruppen) und Addition (Eintritt von B^{3+} auf Zwischengitterplätze und von gegebenenfalls zusätzlich eingebrachtem O^{2-} auf die zweizähligen Punktlagen des Apatitgitters) zugrunde, während die festen Lösungen mit β -Tricalciumphosphat-Struktur nach einem reinen Additionsmechanismus gebildet werden. Beide Typen fester Lösungen finden sich wiederum auch in anderen Systemen $\text{MO}/\text{X}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3$, Apatite mit $\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$ und $\text{X} = \text{P, As}$ sowie mit $\text{M} = \text{Ca}$ und $\text{X} = \text{V}$; der zweite Typ findet sich noch im System $\text{CaO}/\text{As}_2\text{O}_5/\text{B}_2\text{O}_3$.

[3] H. Bauer, Neues Jb. Mineralog., Abh. 102, 68 (1964).

6

Optische Untersuchungen zur Grenzflächenchemie von Germanium und Silicium

K. H. Beckmann, Hamburg

Bei der Reflexion von polarisiertem Licht an der mit einer dünnen Schicht bedeckten Oberfläche eines Festkörpers hängt der Polarisationszustand des Lichtes u. a. von der Dicke und vom Brechungsindex der Deckschicht ab. Beide Daten lassen sich daher durch Messungen des Polarisationszustandes des reflektierten Lichtes bestimmen, wobei besonders die Ermittlung sehr kleiner Schichtdicken ($d < 100 \text{ \AA}$) mit hoher Genauigkeit erfolgen kann. Auf diese Weise wurde während der Abscheidung von Kupfer aus einer Elektrolytlösung das Wachsen einer Cu-Schicht auf der Germaniumoberfläche verfolgt. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß sich während der anodischen Auflösung von p-Germanium in einem schwach alkalischen Elektrolyten mit Leitsalz bei bestimmten Potentialen reversible Deckschichten, vermutlich GeO_2 , bilden.

Bei chemischen Reaktionen zwischen einer Halbleiteroberfläche und dem umgebenden Medium verbleiben Teile der Reaktionsprodukte häufig in Form von sehr dünnen Schichten auf der Oberfläche des Halbleiters. Nach einem von Harrick angegebenen Verfahren [1] läßt sich das IR-Spektrum, und damit die chemische Zusammensetzung solcher Schichten bestimmen, wenn man den IR-Strahl durch Totalreflexion die Reaktionsschicht 100-mal und mehr durchlaufen läßt. Auf diese Weise konnte das IR-Spektrum von 15 \AA dicken GeO_2 -Schichten auf Ge aufgenommen sowie die chemische Konstitution von Oberflächenschichten bestimmt werden, die sich in verschiedenen Ätzlösungen auf Germanium bilden.

Bestrahlt man in dieser Anordnung die in einen Elektrolyten getauchte Probe mit Gleichlicht und legt zwischen Probe und Gegenelektrode eine Wechselspannung von 13 Hz (Arbeitsfrequenz des IR-Spektrometers), so wird lediglich der Anteil des Detektorsignales registriert, der der Änderung der IR-Absorption mit der elektrochemischen Wechselelektrode entspricht. Dies ist z. B. dann der Fall, wenn die Zahl der absorbierenden Teilchen sich mit der elektrochemischen Polarisation ändert. Auf diese Weise wurden die IR-Spektren von freien Elektronen und Defektelektronen in der Raum-

[1] N. J. Harrick, Physic. Rev. 125, 1165 (1962).

ladungsrandschicht unmittelbar unter der Halbleiteroberfläche gemessen, und daraus die Änderungen der Dichten dieser Träger mit der elektrochemischen Polarisation berechnet.

7

Zum Wirkungsmechanismus des Antibiotikums Chromomycin

W. Behr, K. Koschel und G. Hartmann, Würzburg

Das Antibiotikum Chromomycin ist ein sehr wirksamer Inhibitor der DNS-abhängigen Nucleinsäuresynthese [1]. Vergleichende Versuche ergaben, daß es die DNS-abhängige RNS-Synthese in vitro ebenso stark hemmt wie Actinomycin. Für diese Wirkung sind die glykosidisch gebundenen Chromosereste im Molekül wesentlich. Bei stufenweisem Abbau der Zuckerreste beobachtet man eine beträchtliche Abnahme der Hemmwirkung. Der zuckerfreie Rest zeigt unter den gewählten Bedingungen keine Wirkung auf die RNS-Synthese.

Chromomycin reagiert wie Actinomycin mit DNS unter Veränderung des Absorptionsspektrums (Verschiebung des Maximums im sichtbaren Bereich um etwa $25 \text{ m}\mu$ nach längeren Wellenlängen). Dies spricht dafür, daß auch bei diesem Antibiotikum die Wirkung auf einer Blockierung der DNS beruht. Die durch die spektrale Verschiebung angezeigte Assoziation verläuft allerdings wesentlich langsamer als beim Actinomycin. Die scheinbare Aktivierungsenthalpie beträgt etwa 7 kcal/Mol . Ist das Antibiotikum im Überschuß vorhanden, so binden im Mittel 29 Nucleotide der DNS ein Molekül Chromomycin. Beim Actinomycin beträgt das Verhältnis 11:1.

Im Gegensatz zum Actinomycin [2] assoziiert Chromomycin nicht nur mit DNS und Apyrimidinsäure, sondern auch mit Apurinsäure und Transfer-RNS (t-RNS). Allerdings ist das Spektrum dieser Assoziate verschieden von dem mit DNS. Bei einem Chromomycinüberschuß binden schon drei Nucleotide der t-RNS ein Chromomycinmolekül. Auf die enzymatische Aminoacylierung der t-RNS mit Arginin hat das Antibiotikum keinen Einfluß. Freie Nucleoside und Nucleotide bewirken in vergleichbarer Konzentration keine Veränderung des Chromomycinspektrums.

[1] G. Hartmann, H. Goller, K. Koschel, W. Kersten u. H. Kersten, Biochem. Z. 341, 126 (1964).

[2] M. Liersch u. G. Hartmann, Angew. Chem. 77, 731 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 707 (1965).

8

Experimente zur Dokumentation in der Chemie

G. Bergerhoff, Bonn

Am Beispiel der Bibliographie eines sehr speziellen Arbeitsgebietes wird gezeigt, daß die Forderung nach Vollständigkeit die Zahl der zu lesenden Zeitschriften sehr schnell ansteigen läßt. Das Informationsgut muß daher komprimiert werden. Eine Auflösung der Publikationen in Worte und deren Sortierung nach wichtigen und unwichtigen Begriffen kann von Datenverarbeitungsmaschinen übernommen werden. Diese übernehmen auch die Beantwortung von Anfragen durch logische Verknüpfung der gespeicherten Begriffe und weisen dem Fragesteller den Weg zum Original, ohne ihn die Komprimierung des Informationsgutes spüren zu lassen.

Ein willkürlich herausgegriffenes Versuchsmaterial von ca. 10000 Worten in 36 Veröffentlichungen wurde mit einem Programm des Deutschen Rechenzentrums aufgearbeitet. Es gelingt, mit Hilfe eines kumulierend aufgestellten Thesaurus Synonyme, fremdsprachige Worte, chemische Formeln, konjugierte und deklinierte Worte auf ihre Grundformen zurückzuführen, unwichtige Worte auszuschneiden und eine Kompression auf ca. 10 % zu erreichen. Die relativ häufigen Homonyme werden in allen ihren Bedeutungen aufgenommen. Der Antwortenballast ist bei detaillierten Fragen gering, bei allgemeineren Fragen anregend. Ein logisch aufgebautes, den

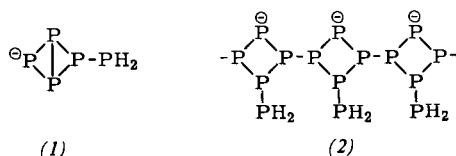
Aussagewert der Worte berücksichtigendes Notationssystem würde helfen, Ballast zu verringern und Beziehungen herzustellen, welche die formal-sprachliche Methode verbirgt.

9

Reaktionen mit Kaliumphosphid

G. Bergerhoff und F. Knoll, Bonn

Während die Alkali-diorganylphosphide zu vielseitigsten Reagentien geworden sind, ist über die Chemie des Grundkörpers KPH_2 trotz seiner Darstellung im Jahre 1906 noch nicht viel bekannt. Bei Oxydationsversuchen sowie Umsetzungen mit Halogeniden finden immer Sekundärreaktionen an der P–H-Bindung statt. Bisher führte nur die Reaktion mit elementarem Phosphor in Dimethylformamid zu reinen Additionsreaktionen, die man als nucleophilen Aufbruch des P_4 -Moleküls verstehen kann. Eine konduktometrische Verfolgung der Reaktion zeigte einige Zwischenstufen an, von denen bisher KP_3H_2 durch Fällung mit Benzol als rotbraune, amorphe Substanz isoliert wurde. Versuche, durch Umsatz mit Alkylhalogeniden zu Alkylphosphanen zu kommen, lieferten immer polymere Produkte unter Lösung von



P–H-Bindungen (Bildung von Triphenylmethan beim Umsatz mit Triphenylmethylchlorid). Während die Lösung von KPH_2 in Dimethylformamid einwandfreie ^{31}P - und 1H -Kernresonanzspektren mit einer chemischen Verschiebung von $\delta_P = +255,3$ ppm (85 % H_3PO_4) und $\delta_H = +1,12$ ppm (Tetramethylsilan) und einer Kopplungskonstante von $J_{PH} = 139$ bzw. 136,8 Hz ergab, ist ein Protonenspektrum der komplexen KP_3H_2 -Struktur garnicht und ein Phosphorspektrum nur undeutlich zu messen. Vom Reaktionsverlauf her werden die Strukturen eines monomeren Pentaphosphidions (1) oder eines Polyphosphid-Ions (2) vorgeschlagen. Eine Molekulargewichtsbestimmung stützt den Vorschlag (1). Damit zeigt sich ein Weg, auch durch Abbaureaktionen zu definierten Polyphosphanen zu gelangen.

10

Reaktionen an der N=N-Doppelbindung von Azo-bis-(phosphorsäure)-Derivaten

H. Bock und E. Kinzel, München

Die Unterschiede in den Energieniveaus von orangefarbenen Azodicarbonsäure-Verbindungen und den violetten Azo-bis-(phosphorsäure)-Derivaten [1] betragen bis zu 20 kcal/Mol. Es war daher interessant, das Reaktionsvermögen der beiden Verbindungstypen zu vergleichen.

Während Azo-dicarbonester Hydrochinone glatt und ohne faßbare Zwischenstufen zu Chinonen oxydieren, fielen bei der Umsetzung mit Tetraphenyl-azo-bis-(phosphorsäure) neuartige 1:1-Addukte an, in denen die N=N-Gruppe reduziert ist.

[1] H. Bock, G. Rudolph, E. Baltin u. J. Kroner, Angew. Chem. 77, 469 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 457 (1965).

11

Polymerisationsauslösung durch Radikalanionen und Dianionen

D. Braun und W. Neumann, Darmstadt

Mono- und Dinatriumaddukte von 1,1-Diphenyläthylen, trans-Stilben und Tetraphenyläthylen lösen in Tetrahydrofuran die Polymerisation von Styrol, Methylmethacrylat und Acrylnitril aus. Die Dimetallverbindungen von Benzophenon,

Phenyl-biphenylketon, Dibiphenylketon und Benzophenonanil starten ebenfalls die Polymerisation der drei genannten Monomeren, während die entsprechenden Mononatriumaddukte zwar Methylmethacrylat und Acrylnitril, nicht aber Styrol polymerisieren. Die Monometallverbindungen von Azobenzol, p-Dimethylaminoazobenzol, Azoxybenzol und Nitrosobenzol starten nur die Polymerisation von Acrylnitril; die Dimetallverbindungen polymerisieren Methylmethacrylat und Acrylnitril, während Styrol nicht zur Polymerisation angeregt wird. Die mit Radikalanionen ausgelöste Polymerisation verläuft ebenso wie die mit Dianionen nach einem anionischen Mechanismus.

Die in der Literatur [1] beschriebene Polymerisation von Styrol durch Alkalimetallketylen des Benzophenons wird in Wirklichkeit durch die bei der Anlagerung von zwei Natrium-Atomen an Benzophenon entstehende Dimetallverbindung ausgelöst und verläuft im Gegensatz zu den Angaben in der Literatur [1] nicht stereospezifisch.

Durch radikalische Polymerisation und Copolymerisation von p-Vinylbenzophenon, p-Vinylbenzophenonanil und p-Vinyl-1,1-diphenyläthylen zugängliche Polymere lassen sich in die entsprechenden Polyradikalanionen und Polydianionen überführen; sie eignen sich als Ausgangsstoffe für ionische Pfropfcopolymerisationen.

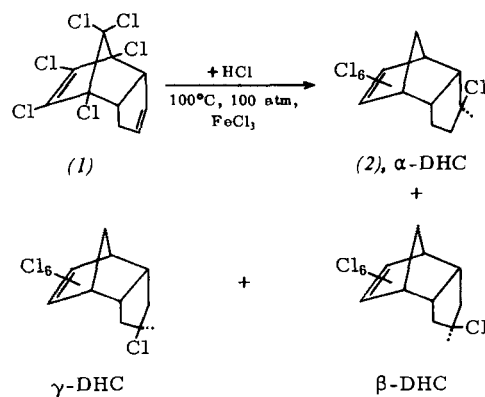
[1] S. Smith, J. Polymer Sci. 38, 259 (1959).

12

Synthese und Struktur von insektiziden Polychlor-endo-methylen-tetrahydroindanen

K. H. Büchel, Birlinghoven

In der Reihe der Cyclodien-Insektizide vom Typ des Heptachlors [1,4,5,6,7,8,8-Heptachlor-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindens] war bisher über die zahlreichen möglichen Stereoisomeren wenig bekannt. Besonders die isomeren Dihydroverbindungen (2) des Heptachlors schienen von Interesse zu sein, da nach Fortfall der Doppelbindung im fünfgliedrigen Ring deren biologische Epoxydierung zu toxischen Produkten keine Rolle mehr spielen kann.



Durch Addition von HCl an (1) unter Druck und in Gegenwart einer Lewis-Säure als Katalysator erhält man α -, β - und γ -Dihydroheptachlor (DHC) [1], deren Konfigurationen durch unabhängige Synthesen und H–NMR-Spektren bewiesen wurden. Die Addition ist eine Gleichgewichtsreaktion. Durch Variation der Bedingungen (Lösungsmittel, Druck, Temperatur) kann das Mengenverhältnis der Isomeren beeinflusst werden, so daß man z. B. die Synthese nahezu einheitlich zum β -Isomeren leiten kann. α - und γ -DHC lassen sich unter den Bedingungen der HCl-Addition ($FeCl_3$, 100 atm) zu β -DHC isomerisieren. β -Dihydroheptachlor [1] ist ein Insektizid, dessen Wirkungsspektrum mit dem des Chlordans oder des DDT vergleichbar ist und das

[1] K. H. Büchel, A. E. Ginsberg, R. Fischer u. F. Korte, Tetrahedron Letters 1964, 2267.