

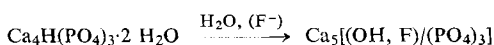
Über die anorganischen Komponenten der Knochen- und Zahnhartgewebe

Von H. Newesely^[*]

Der Existenzbereich des Hydroxylapatits $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (als Endprodukt fortgesetzter Hydrolyse des Calciumphosphats in wässriger Lösung) und von Tetracalciumhydrogen-trisphosphat („Octacalciumphosphat“) $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (durch kontrollierte partielle Hydrolyse hergestellt) war unter Variation der Parameter Temperatur, pH und Konzentration festgestellt worden^[1,2]. Durch Röntgen- und Elektronenbeugung sowie Elektronenmikroskopie^[3] von Zahnhartgeweben ist die Apatit-Struktur der anorganischen Komponenten bestätigt worden. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß durch den im folgenden skizzierten Reaktionsmechanismus in Gegenwart von Begleitkationen diese Apatit-Bildung beschleunigt oder erst ermöglicht wird. Unter physiologischen Bedingungen wird das Lösungs- und Kristallisationsgleichgewicht des Hydroxylapatits nämlich nicht eingestellt, sondern es entstehen – im schwach alkalischen Gebiet, insbesondere in Gegenwart von Pyrophosphat oder Carbonat – minderkrystallisierte Fällungsprodukte^[4].

Im reinen wässrigen System wäre in neutraler oder schwach saurer Lösung im Temperaturbereich bis 40 °C Tetracalciumhydrogen-trisphosphat stabil. Für die Charakterisierung biologischer Mineralisationen ist die Realstruktur von „Octacalciumphosphat“-Kristallen von Interesse: nach {100} fortschreitend mehr oder weniger vollständige Umwandlung vorgebildeter apatitähnlicher Gitterbereiche zu Apatit durch Hydrolyse^[2,4]. Die Zusammensetzung dieser Phasen variiert in den Grenzen $\text{Ca}:\text{P} = 1,33$ (= „Octacalciumphosphat“) und 1,67 (= Hydroxylapatit).

Diese Umwandlung wird – außer durch Alkali – durch Fluorid-Spuren außerordentlich begünstigt:



Der Effekt bestimmt wahrscheinlich durch die Induzierung der Apatit-Struktur im Mineralanteil der Dentalgewebe den entscheidenden Mechanismus der Zahnfluoridierung – wirkungsvoller als etwa die Löslichkeitsunterschiede zwischen Hydroxylapatit und fluoriertem Hydroxylapatit^[5].

Auch der Carbonatgehalt der Zahn- und Knochensubstanz kann am parakristallinen „Octacalciumphosphat“-Hydroxylapatit-System zwanglos erklärt werden: durch partielle Substitution der HPO_4 -Gruppe im „Octacalciumphosphat“ wird ein Produkt erhalten, das in seiner Basizität dem Apatit-Typ näher steht: $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_{0,4}(\text{CO}_3)_{0,6}$. Die morphologischen Eigenschaften dieser Verbindung entsprechen denen der kristallinen Komponenten von Knochen und Dentin^[6].

Magnesium als Nebenbestandteil vermag die Tricalciumphosphat-Koordination von Calcium- und Phosphationen (als Whitlockit, „Karieskristalle“) zu stabilisieren^[7].

[Colloquium des Instituts für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin, am 7. November 1966] [VB 42]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Newesely
Forschungsgruppe für Mikromorphologie,
Fritz-Haber-Institut
1 Berlin 33, Faradayweg 16

[1] E. Hayek, H. Newesely, W. Hassenteufel u. B. Krismer, Mh. Chem. 91, 249, 1020 (1960).

[2] W. E. Brown, J. P. Smith, J. R. Lehr u. A. W. Frazier, Nature (London) 196, 1048 (1962); Proceed. Int. Symposium on Tooth Enamel, London, 6. April 1964, herausgeg. von M. V. Stack u. R. W. Fearnhead, Verlag J. Wright and Sons, Bristol 1965.

[3] J. G. Helmcke, Dtsch. zahnärztl. Z. 10, 1461 (1955); Studium Generale 18, 50 (1965).

[4] H. Newesely, Mh. Chem. 95, 94 (1964); Fortschr. chem. Forsch. 5, 688 (1966).

[5] H. Newesely, Proceed. ORCA 8, Suppl. Archs. oral Biol. 5, 174 (1961).

[6] E. Hayek, H. Konetschny u. E. Schnell, Angew. Chem. 78, 679 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 669 (1966).

[7] E. Hayek u. H. Newesely, Mh. Chem. 89, 88 (1958).

Zur Chemie des Acetons

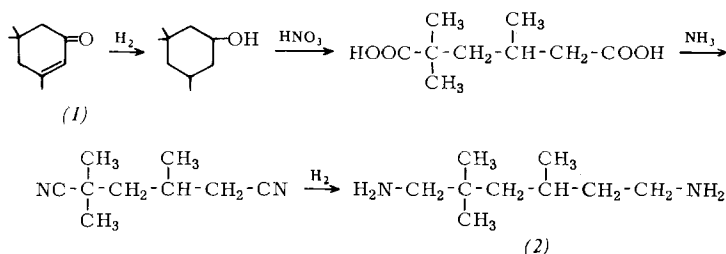
Von K. Schmitt^[*]

Neben der linearen Aceton-Kondensation, die in erster Stufe zum Diacetonalkohol führt, aus dem wichtige Lösungsmittel wie Mesityloxid, Methylisobutylketon, Methylisobutylcarbinol, Hexylenglykol, Äthon hergestellt werden können, interessiert insbesondere die alkalische Kondensation des Acetons zu Isophoron (1). Reaktionsbedingungen: 200 °C, 30 atü, 0,03 % NaOH.

Dank seiner energetisch bevorzugten Struktur kann Isophoron in Ausbeuten von ca. 90 % gewonnen werden, besonders wirtschaftlich nach einem von der Scholven-Chemie AG. entwickelten Verfahren, dessen Kernstück ein Druckdestillationsreaktor ist, in dem nebeneinander Kondensation, Rektifikation und Hydrolyse ablaufen. Gegenüber herkömmlichen Verfahren konnten Ausbeute und Qualität wesentlich verbessert werden. Während Isophoron bislang ausschließlich als Lösungsmittel verwendet wurde, zeichnet sich jetzt seine Bedeutung als Rohstoff für chemische Synthesen ab:

Die selektive Hydrierung der olefinischen Doppelbindung führt zum 3,3,5-Trimethylcyclohexanon. Elegant ist das Verfahren der destillativen Hydrierung, bei der Reaktion und Destillation in einem Aggregat stattfinden. Bedingungen: 1 atm, 160 °C, Palladium. Unter schärferen Bedingungen (100 atm H_2 , 200 °C, Nickelkatalysator) erhält man praktisch quantitativ 3,3,5-Trimethylcyclohexanol. In Gegenwart von Ammoniak führt die Hydrierung zum 3,3,5-Trimethylcyclohexylamin, das als Korrosionsschutzmittel und Entfroster (Anticer) eingesetzt wird.

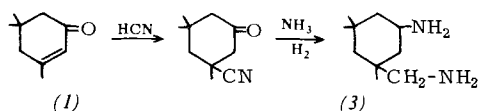
Nach folgenden Stufen entsteht aus Isophoron (1) das 2,2,4-(2,4,4-)Trimethyl-hexamethyldiamin (2): 1. Hydrierung des Isophorons zum Trimethylcyclohexanol, 2. Oxidation zur Trimethyladipinsäure, 3. Umwandlung in das Dinitril, 4. Hydrierung zum Trimethylhexamethyldiamin.



Ein weiteres Diamin, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin (3) als Gemisch zweier stereoisomerer Formen, erhält man durch Addition von Cyanwasserstoff an die Kohlenstoffdoppelbindung des Isophorons (1 atm; 0,1 % Alkali; 150 °C) und anschließende aminierende Hydrierung des Ketonitrils.

Die Diamine (2) und (3) werden beispielsweise als Härter für Epoxidharze oder als Ausgangsmaterial für Diisocyanate

[*] Dr. K. Schmitt
Hibernia Chemie GmbH.
468 Wanne-Eickel, Hiberniastraße 43



verwendet. Als Aminkomponente in Polyamiden zeigen (2) und (3) trotz struktureller Verschiedenheit ähnliches Verhalten, unterscheiden sich jedoch hinsichtlich der Kristallinität der Endprodukte von Hexamethyldiamin. Bedingt durch die Unsymmetrie der Moleküle erhält man mit Dicarbonsäuren wie Adipinsäure und Terephthalsäure vollkommen transparente, amorphe Polykondensate, auch in Abmischungen mit herkömmlichen Komponenten.

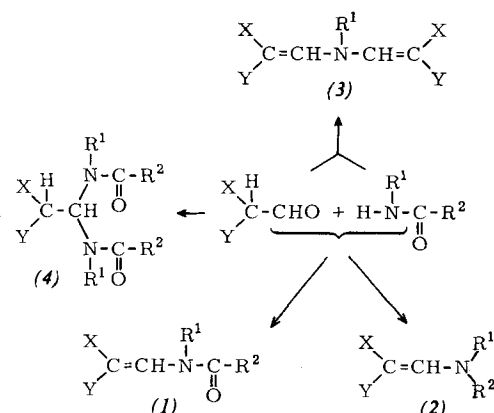
[GDCh-Ortsverband Aachen, am 8. November 1966]

[VB 41]

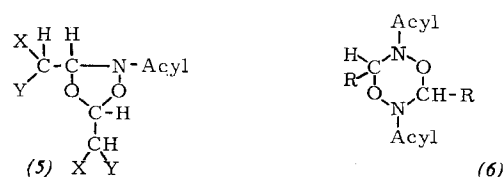
Darstellung und Reaktionen von Enamiden

Von F. Eiden^[*]

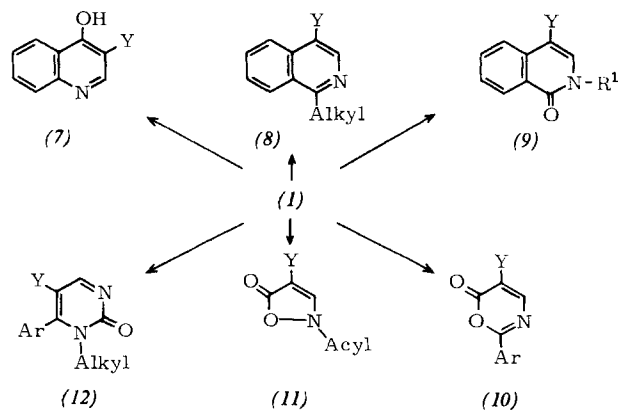
Die Reaktion substituierter Acetaldehyde mit Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphorsäureamiden in Anwesenheit saurer Katalysatoren kann, je nach Reaktionsbedingungen, unter Bildung von Enamiden (1), Enaminen (2), Divinylaminen (3) oder Bisacylaminallen (4) ablaufen. Bei Anwendung von Hydroxamsäuren an Stelle von Säureamiden kann man u.a. *N*-Hydroxy-enamide [(1), $R^1 = \text{OH}$], *N*-Hydroxy-divinylamine [(3), $R^1 = \text{OH}$] oder wieder Enamide erhalten; der Einsatz von Hydraziden liefert u.a. Enhydrazide [(1), $R^1 = \text{NHR}$].



Die bei Reaktionen der Hydroxamsäuren als Zwischenprodukte formulierbaren *N*-Hydroxy-aminocarinole lassen sich in Einzelfällen als Dihydro-1,4,2-dioxazole (5) oder Tetrahydro-1,4,2,5-Dioxadiazine (6) abfangen.



Die oft in guten Ausbeuten darstellbaren Enamide (1) eignen sich zur Synthese von Heterocyclen. Wenn z.B. in (2) $\text{X} = \text{CO}-\text{O}-\text{Alkyl}$, $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Aryl}$ ist, entstehen 4-Hydroxychinoline (7), bei $\text{X} = \text{Aryl}$, $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{CO}-\text{R}$ Isochinoline (8), bei $\text{X} = \text{Aryl}$, $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{CO}-\text{O}-\text{Alkyl}$ Isocarboxystyrene (9), wenn $\text{X} = \text{CO}-\text{O}-\text{Alkyl}$, $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Acyl}$ 6-Oxo-6*H*-oxazine (10), wenn $\text{X} = \text{CO}-\text{O}-\text{Alkyl}$, $R^1 = \text{OH}$, $R^2 = \text{Acyl}$ entstehen Isoxazolone (11), bei $\text{X} = \text{Benzoyl}$, $R^1 = \text{CO}-\text{NH}-\text{Alkyl}$, $R^2 = \text{H}$ bilden sich 2-Oxopyrimidine (12).



Die vorgeschlagenen Strukturen wurden mit chemischen Methoden sowie mit Hilfe von UV-, IR- und NMR-Spektren bewiesen.

[GDCh-Ortsverband Karlsruhe, am 17. November 1966]

[VB 47]

[*] Prof. Dr. F. Eiden, Dr. B. S. Nagar und Dr. W. Seemann
 Pharmazeutisches Institut der Freien Universität Berlin
 1 Berlin-Dahlem, Königin-Luise-Straße 2/4

Gaschromatographische Trennung von Metallchloriden

Von E. Stumpp^[*]

Die Gaschromatographie wurde zur Lösung anorganischer Trennprobleme bisher nur in kleinem Umfang eingesetzt. Wir untersuchten, ob es gelingen würde, auch chemisch sehr ähnliche Elemente, z.B. Zirkon und Hafnium oder Niob und Tantal, in Form flüchtiger Derivate zu trennen.

Viele Metallchloride lassen sich unzerstört verdampfen und sind außerdem einfach darzustellen, sie sind daher für gaschromatographische Trennungen besonders geeignet. Einige Metallchloride siedeten aber relativ hoch oder wirkten chlorierend, und da sie starke Lewis-Säuren sind, können im allgemeinen Flüssigphasen der Flüssig-Gaschromatographie nicht verwendet werden. Wir fanden nun – im Zusammenhang mit Untersuchungen über Metallchlorid-Graphit-Verbindungen – daß Graphit ein geeignetes Trennmateriale für Metallchloride ist: An Graphit werden Metallchloride reversibel und unterschiedlich stark adsorbiert, so daß sie nach der Arbeitstechnik der Fest-Gaschromatographie getrennt werden können.

Für die Trennversuche wurde ein Gerät gebaut, bei dem Probengeber, Säule und Detektor aus Pyrex-Glas bestehen, da heiße Metallchloride die üblichen Baumaterialien der Gaschromatographen angreifen. Es wurde anfangs ein Wärmeleitfähigkeitsdetektor mit Heizdrähten aus Platin, später ein Gasdichtedetektor verwendet. Mit einem speziell konstruierten Probengeber konnten die festen Metallchloride dosiert werden. Als Trägergas diente Helium oder – wenn ein Gasdichtedetektor verwendet wurde – Argon.

An einer 2,5 m langen Säule und mit einer Füllung aus synthetischem hochgereinigtem Graphit (Korngröße 0,5–0,6 mm) konnten z.B. getrennt werden: $\text{AlCl}_3/\text{GaCl}_3$ bei 210 °C, $\text{AlCl}_3/\text{ZrCl}_4$ bei 300 °C, $\text{TaCl}_5/\text{NbCl}_5$ bei 270 °C, $\text{NbCl}_5/\text{NbOCl}_3$ bei 450 °C, $\text{HfCl}_4/\text{ZrCl}_4$ bei 295 °C, $\text{AlCl}_3/\text{HfCl}_4/\text{ZrCl}_4$ bei 290 °C. Kleinere Mengen zirkonfreien Hafniumchlorids konnten so auch präparativ gewonnen werden.

[GDCh-Ortsverband Südwürttemberg, am 2. Dezember 1966 in Tübingen]

[VB 43]

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Stumpp
 Laboratorium für Anorganische und Analytische Chemie
 der Universität
 74 Tübingen, Wilhelmstraße 31/33