

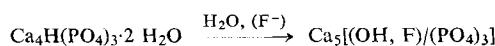
# Über die anorganischen Komponenten der Knochen- und Zahnhartgewebe

Von H. Newesely<sup>[\*]</sup>

Der Existenzbereich des Hydroxylapatits  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  (als Endprodukt fortgesetzter Hydrolyse des Calciumphosphats in wässriger Lösung) und von Tetracalciumhydrogencarbonat („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<sup>[1, 2]</sup>. Durch Röntgen- und Elektronenbeugung sowie Elektronenmikroskopie<sup>[3]</sup> 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 Begleitonen 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 – minderkristallisierte Fällungsprodukte<sup>[4]</sup>.

Im reinen wässrigen System wäre in neutraler oder schwach saurer Lösung im Temperaturbereich bis  $40^\circ\text{C}$  Tetracalciumhydrogencarbonat stabil. Für die Charakterisierung biologischer Mineralisationen ist die Realstruktur von „Octacalciumphosphat“-Kristallen von Interesse: nach {100} fortschreitend mehr oder weniger vollständige Umwandlung vorgebildeter apatithähnlicher Gitterbereiche zu Apatit durch Hydrolyse<sup>[2, 4]</sup>. Die Zusammensetzung dieser Phasen variiert in den Grenzen  $\text{Ca:P} = 1,33$  (= „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 Zahndentalfluoridierung – wirkungsvoller als etwa die Löslichkeitsunterschiede zwischen Hydroxylapatit und fluoriertem Hydroxylapatit<sup>[5]</sup>.

Auch der Carbonatgehalt der Zahn- und Knochensubstanz kann am parakristallinen „Octacalciumphosphat“/Hydroxylapatit-System zwangsläufig erklärt werden: durch partielle Substitution der  $\text{HPO}_4$ -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<sup>[6]</sup>.

- [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

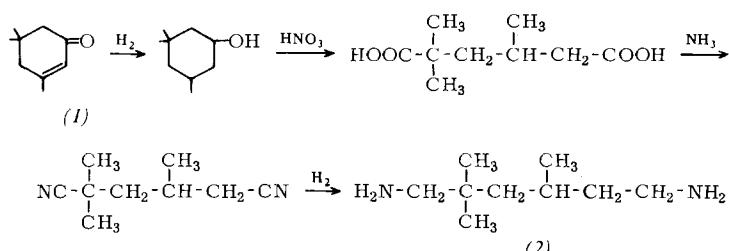
Von K. Schmitt<sup>[\*]</sup>

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:  $200^\circ\text{C}$ , 30 atm, 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,  $160^\circ\text{C}$ , Palladium. Unter schärferen Bedingungen (100 atm  $\text{H}_2$ ,  $200^\circ\text{C}$ , 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 (Antiicer) eingesetzt wird.

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



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

[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).

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;  $150^\circ\text{C}$ ) 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, Hibernistraße 43