

- [2] *J. D. Roberts*, Special Publication (Chem. Soc., London) No. 12, 111 (1958).
- [3] *M. P. Cava u. M. J. Mitchell*: Cyclobutadiene and Related Compounds. Academic Press, New York 1967, S. 394.
- [4] *R. Gompper, E. Kutter u. H. Kast*, Angew. Chem. 79, 147 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 171 (1967).
- [5] *R. Breslow, D. Kivelevich, M. J. Mitchell, W. Fabian u. K. Wendel*, J. Amer. chem. Soc. 87, 5132 (1965); vgl. [3], dort S. 41.
- [6] *H. G. Viehe, R. Buyle, R. Fuks, R. Merényi u. J. M. F. Oth*, Angew. Chem. 79, 53 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 77 (1967); *H. G. Viehe*, persönliche Mitteilung.
- [7] *J. Ficini u. C. Barbara*, Tetrahedron Letters 1966, 6425.
- [8] Drei weitere Verbindungen dieses Typs („Äthinolige Säureamide und Urethane“) wurden von *K. Hafner* und *M. Neunenschwander* [Angew. Chem. 80, 443 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 459 (1968)] auf ähnliche Weise unabhängig von uns hergestellt. — Diäthylaminopropiolsäure-diäthylamid und -methylester haben *H. G. Viehe* und *R. Buyle* auf einem anderen Weg gewonnen (*H. G. Viehe*, persönliche Mitteilung).
- [9] *R. D. Chambers, H. D. Clark, L. W. Reeves u. C. J. Willis*, Canad. J. Chem. 39, 258 (1961).
- [10] Aufgenommen bei den Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen.
- [11] Für die Aufnahme und Analyse des Massenspektrums von (7) danken wir Dr. *A. Prox*, Technische Hochschule München.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Hochdruckeigenschaften und Struktur der Flüssigkeiten

Von *E. Kuss* [*]

Im Gegensatz zu Feststoffen überstreicht man in komprimierten Gasen und Flüssigkeiten mit Drücken bis etwa 10 kbar einen sehr weiten Dichtebereich und kann aus den physikalischen Eigenschaften wertvolle Aussagen über die zwischenmolekularen Kräfte und die noch weitgehend ungeklärte Struktur der Flüssigkeiten erhalten. In diesem Zusammenhang interessieren die pVT-Daten und Zustandsgleichungen, die Wärmeleitung, die Viskosität, die Spin-Gitter-Wechselwirkung der kernmagnetischen Resonanz und die elektrische Doppelbrechung.

Die theoretische Berechnung der zweiten, dritten, vierten und höheren Virialkoeffizienten aus zugrundegelegten Potentialfunktionen führen zu sehr komplizierten mathematischen Ausdrücken und teilweise sehr unterschiedlichen Konstanten für die Potentialfunktionen. Wegen der mathematischen Schwierigkeiten wird das Potential $U(r)$ stets kugelsymmetrisch angesetzt, d.h. der Einfluß der Molekülform ist theoretisch noch nicht zu erfassen.

Experimentell wurde der Einfluß der Molekülstruktur auf die pVT-Daten von Flüssigkeiten bis 2000, in anderen Fällen bis 5000 atm untersucht. Hierzu wurden eine Piezometer- und eine Auftriebsmethode entwickelt. Mangels eines geeigneten Materials für den Auftriebskörper wurde die Meßsubstanz in das Innere eines Hohlkörpers gebracht und der Auftrieb in einer Quecksilberumgebung gemessen. Noch nicht abgeschlossene Messungen zeigen, daß einige Substanzen mit extrem starker Druckabhängigkeit der Viskosität eine auffallend niedrige Kompressibilität haben (z.B. 2,4-Bis-(1-phenyläthyl)methoxybenzol).

Für die Viskositätsmessungen wurden ein Kugelfall-Viskosimeter (Genauigkeit $\pm 2\%$) und ein Kapillarviskosimeter (Genauigkeit $\pm 10\%$) verwendet, die beide für einen vollautomatischen Betrieb geeignet sind. An umfangreichem Material wurde der Einfluß der Kettenlänge, des „Verzweigungsgrades“ und anderer Parameter der Molekülstruktur auf das Viskositäts-Druck-Verhalten nachgewiesen. Anhand der gefundenen Beziehungen ließen sich Substanzen synthetisieren, deren Viskosität bei 2000 atm bis zu $8 \cdot 10^6$ größer ist als bei Atmosphärendruck [1]. — Ein Vergleich von Messungen der Druckabhängigkeit der Viskosität und der kernmagnetischen Relaxation führt nach *Benedek* und *Purcell* [2] zu dem Schluß,

daß die Translations-Freiheitsgrade mit wachsendem Druck stärker herabgesetzt werden als die Rotations-Freiheitsgrade.

Der sehr kleine Meßeffekt bei der elektrischen Doppelbrechung erfordert für Hochdruckuntersuchungen die völlige Eliminierung der Stördoppelbrechung der Hochdruckfenster. An Benzol ergab sich eine starke Anomalie in der Druckabhängigkeit der Kerrkonstante [3], die auf eine Beeinflussung der π -Elektronenwolke oder eine außergewöhnliche Änderung der Flüssigkeitsstruktur unter Druck schließen läßt.

[Physikalisch-chemisches Kolloquium, Technische Universität Berlin, am 5. Juli 1968] [VB 170]

[3] *E. Kuss u. H. H. Heydemann*, Z. physik. Chem. N. F. 43, 97 (1964).

Elektrische Erregung der Axonmembran als kooperativer Kationenaustausch

Von *G. Adam* [*]

Die weitgehend akzeptierte Theorie der Nervenerregung von *Hodgkin* und *Huxley* [1] macht keine Aussage, wie der Zustand der Axonmembran durch das Membranpotential oder die Kationenaktivitäten gesteuert wird.

Faßt man dagegen die Axonmembran als einen zweidimensionalen Kationenaustauscher in Wechselwirkung mit den Elektrolytreservoirn innen und außen auf, so läßt sich ein physikalisch-chemischer Mechanismus für die Steuerung des elektrischen Membranzustands angeben [2]. Danach binden die Gitterplätze des Kationenaustauschers im Ruhezustand Calcium-Ionen. Bei Depolarisierung oder Erniedrigung der Calciumaktivität im Außenmedium wird der Ruhezustand thermodynamisch instabil, und Calcium auf den Gitterplätzen wird kooperativ durch einwertige Kationen ausgetauscht. Die Ionenbewegungen bei diesem Kationenaustausch ergeben einen Ionenstrom nach innen, wie er z.B. beim „voltage-clamp“-Experiment (Spannungsklammer-Experiment) beobachtet wird.

Dieser kooperative Kationenaustausch wird durch eine zweidimensionale Phasenumwandlung beschrieben. Seine Kinetik läßt sich für kleine Depolarisierungen nach dem Konzept der Keimbildung und des Keimwachstums theoretisch erfassen. Die so erhaltene kinetische Theorie wurde auf die Messungen des Ionenstroms beim „voltage-clamp“-Experiment von *Cole*

[*] Dr. *G. Adam*
Institut für Physiologische Chemie der Universität
8 München 15, Goethestraße 33

[1] *H. L. Hodgkin u. A. F. Huxley*, J. Physiology 117, 500 (1952).
[2] *G. Adam*, Z. Naturforsch. 23b, 181 (1968).

und Moore^[3] angewendet. Im Gültigkeitsbereich der Theorie, d.h. für kleine Depolarisierungen, wird die experimentell gefundene Abhängigkeit des Ionenstroms von der Zeit und vom Membranpotential, insbesondere das für die Axonerregung charakteristische Schwellenwertverhalten, quantitativ durch die abgeleiteten Gleichungen beschrieben.

Es müssen drei Parameter angepaßt werden, von denen zwei eine einfache molekulare Bedeutung haben und durch folgende Zahlenwerte gegeben sind: $a_0 = 21 \times 21 \text{ \AA}^2 =$ Fläche pro Bindungsplatz für die kooperativ austauschbaren

[3] K. S. Cole u. J. W. Moore, J. gen. Physiol. 44, 123 (1960).

Kationen; $w = 5,1 \text{ kcal/mol} =$ Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Bindungsplätzen, an denen verschiedene Kationen gebunden sind.

Nach der Größenordnung dieser Parameter ist es wahrscheinlich, daß die für die Axonerregung verantwortlichen Struktureinheiten membrangebundene Proteine sind, wie es schon Tasaki et al.^[4] vermuteten.

[GDCh-Ortsverband Konstanz, am 27. Juni 1968]

[VB 167]

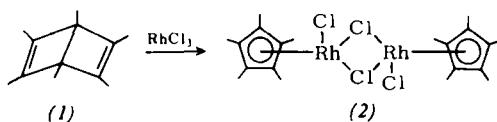
[4] I. Tasaki, I. Singer u. K. Takenaka, J. gen. Physiol. 48, 1095 (1965).

RUNDSCHEAUF

Die Reaktionen von Methylradikalen mit Äthanol untersuchten P. Gray und A. A. Herod massenspektrometrisch. Die Methylradikale wurden durch Photolyse ($\lambda > 3000 \text{ \AA}$) von Aceton sowie D_6 -Aceton bei $130-250^\circ\text{C}$ erzeugt. Durch Vergleich der Reaktionen von $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ und $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$ wurde festgestellt, daß bei 150°C 75 % des dem Äthanol entzogenen Wasserstoffs aus der Methylengruppe stammen, 20 % aus der Hydroxy- und 5 % aus der Methylgruppe. Da das Hydroxy-H von Äthanol mit Aceton eine Austauschreaktion zeigt, muß zur Untersuchung der Reaktion von $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OD}$ D_6 -Aceton als Radikalquelle verwendet werden. / Trans. Faraday Soc. 64, 1568 (1968) / -Hz.

[Rd 898]

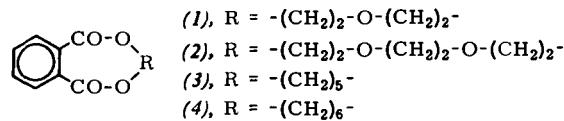
Eine neuartige Ringverengung beobachteten J. W. Kang und P. M. Maitlis. $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in Methanol geht mit überschüssigem Hexamethyl-Dewar-Benzol (1) nahezu quantitativ in das dimere Pentamethylcyclopentadienylrhodium(III)-chlorid (2) über, das sehr beständige, dunkelrote Kristalle bildet, die früher als $[(\text{CH}_3)_6\text{C}_6\text{RhCl}]_2^{+} 4\text{Cl}^-$ angesehen wurden^[1]. Außerdem entsteht Hexamethylbenzol. Die Struktur



von (2) wurde u.a. massenspektroskopisch gesichert. Mit Triphenylphosphin, Pyridin und anderen Reagentien werden die Chlorbrücken in (2) gespalten. Mit 1,5-Cyclooctadien in Gegenwart von Na_2CO_3 bildet sich $(\pi\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})\text{-}(\pi\text{-pentamethylcyclopentadienyl})\text{rhodium(I)}$. / J. Amer. chem. Soc. 90, 3259 (1968) / -Kr.

[Rd 907]

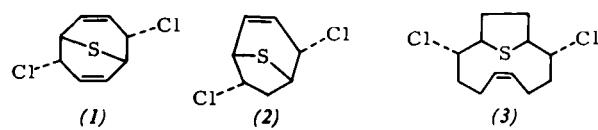
Über die Synthese makrocyclischer *o*-Phthalatesther aus den entsprechenden Polyesteren berichtet W. A. Ehrhart. Veresterung von Phthalsäureanhydrid mit Glykolen in Gegenwart von Katalysatoren wie Tetrabutyl-orthotitanat liefert Polyester, aus denen durch Destillation bei $220-260^\circ\text{C}/1-4$ Torr die betreffenden makrocyclischen *o*-Phthalatesther erhalten werden. Die Polyester von Diäthilen- und Triäthylene-



glykol sowie 1,5-Pentan- und 1,6-Hexandiol geben die makrocyclischen Verbindungen (1)-(4) in fast quantitativer Ausbeute. / J. org. Chemistry 33, 2930 (1968) / -Ma. [Rd 894b]

[1] B. L. Booth, R. N. Haszeldine u. M. Hill, Chem. Commun. 1967, 1118.

Die Reaktion von SCl_2 mit cyclischen Polyolefinen untersuchte F. Lautenschlaeger. SCl_2 addiert sich unter Bildung neuer S-haltiger Ringsysteme. Aus Cyclooctatetraen, Cycloheptatrien und *trans,trans,cis*-1,5,9-Cyclododecatriene wurden in 31, 35



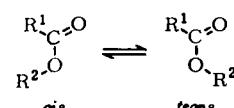
bzw. 69 % Ausbeute in CH_2Cl_2 bei -10 bis -20°C die bicyclischen Sulfide (1), (2) und (3) erhalten. ($\text{Fp} = 101-102^\circ\text{C}$, $47,5-49^\circ\text{C}$ bzw. $139,5-141,5^\circ\text{C}$). / J. org. Chemistry 33, 2627 (1968) / -Ma.

[Rd 896]

Die Kinetik der Ringöffnung in flüssigem Cyclooctaschwefel untersuchten T. K. Wiewiorowski, A. Parthasarathy und B. L. Slaten. In geschmolzenem Schwefel stellt sich bekanntlich (bei nicht zu hohen Temperaturen) ein Gleichgewicht zwischen S_8 -Ringen und S_8 -Ketten ein. Verfolgt wurde diese Reaktion durch Messung des Gefrierpunktes von flüssigem Schwefel in Abhängigkeit von Erhitzungszeit und -temperatur. Die im Cyclooctaschwefel „gelösten“ S_8 -Ketten bewirken eine Gefrierpunktserniedrigung. Aus den Gefrierpunktstdepresionen nach Vorerhitzung auf $130-150^\circ\text{C}$ wurden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Ringöffnung von $0,5 \cdot 10^{-2}$ bis $3,34 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ berechnet, aus ihrer Temperaturabhängigkeit die Dissoziationsenthalpie einer S-S-Bindung in Cyclooctaschwefel zu 32 kcal/mol. / J. physic. Chem. 72, 1890 (1968) / -Hz.

[Rd 901]

Die Ultraschallabsorption von Alkylestern studierten J. Bailey und A. M. North im Bereich 1-30 MHz. Die Ergebnisse werden benutzt, um Aussagen über das Gleichgewicht zwischen den Konformeren



zu gewinnen. Unabhängig von R^1 und R^2 ist die Aktivierungsenergie der Umwandlung *trans* \rightarrow *cis* $8,8 \pm 1,4 \text{ kcal/mol}$; der Energieinhalt der *cis*-Form hängt hingegen von der Summe der C-Atome in R^1 und R^2 ab. Daraus wird geschlossen, daß die Energiedifferenz zwischen den beiden Konformatoren im wesentlichen auf die sterische Wechselwirkung der Alkylgruppen in der *cis*-Form zurückgeht. Das höhere Dipolmoment der *cis*-Form oder eine Wasserstoffbrückenstabilisierung der *trans*-Form sind demgegenüber zur Interpretation der Versuchsergebnisse nicht geeignet. / Trans. Faraday Soc. 64, 1499 (1968) / -Hz.

[Rd 899]