

- [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 („Äthinologe Säureamide und Urethane“) wurden von K. Hafner und M. Neuenchwander [Angew. Chem. 80, 443 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 459 (1968)] auf ähnliche Weise unabhängig von uns hergestellt. — Diäthylaminopropionsäure-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 Drucken 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 Kapillarrisviskosimeter (Genauigkeit $\pm 10/100$) 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 Meßeffect 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 Nervenregung 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 Elektrolytreservoirs 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

[*] Prof. Dr. E. Kuss

Institut für Erdölforschung der Technischen Hochschule
3 Hannover, Am kleinen Felde 30

[1] E. Kuss, Chemie-Ing.-Techn. 37, 465 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 944 (1965).

[2] G. B. Benedek u. E. M. Purcell, J. chem. Physics 22, 2003 (1954).

[*] 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]

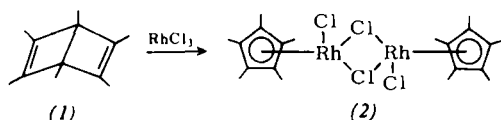
[4] I. Tasaki, I. Singer u. K. Takenaka, J. gen. Physiol. 48, 1095 (1965).

RUNDSCHAU

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 D₆-Aceton bei 130–250 °C erzeugt. Durch Vergleich der Reaktionen von CH₃CH₂OH, CH₃CD₂OH und CH₃CH₂OD 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 CH₃CH₂OD D₆-Aceton als Radikalquelle verwendet werden. / Trans. Faraday Soc. 64, 1568 (1968) / –Hz.

[Rd 898]

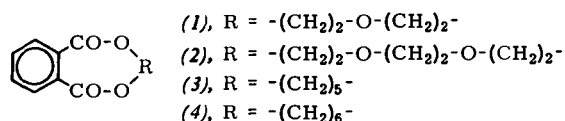
Eine neuartige Ringverengung beobachteten J. W. Kang und P. M. Maitlis. RhCl₃·3H₂O in Methanol geht mit überschüssigem Hexamethyl-Dewar-Benzol (1) nahezu quantitativ in das dimere Pentamethylcyclopentadienylrhodium(III)-chlorid (2) über, das sehr beständige, dunkelrote Kristalle bildet, die früher als [(CH₃)₆C₆RhCl]₂⁴⁺ 4 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 Na₂CO₃ bildet sich (π -1,5-Cyclooctadien)-(π -pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(I). / J. Amer. chem. Soc. 90, 3259 (1968) / –Kr.

[Rd 907]

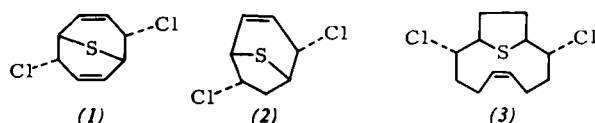
Über die Synthese makrocyclischer o-Phthalatester aus den entsprechenden Polyestern berichtet W. A. Ehrhart. Veresterung von Phthalsäureanhydrid mit Glykolen in Gegenwart von Katalysatoren wie Tetrabutyl-orthotitanat liefert Polyester, aus denen durch Destillation bei 220–260 °C/1–4 Torr die betreffenden makrocyclischen o-Phthalatester erhalten werden. Die Polyester von Diäthylen- und Triäthylen-



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 SCl₂ mit cyclischen Polyolefinen untersuchte F. Lautenschlaeger. SCl₂ addiert sich unter Bildung neuer S-haltiger Ringsysteme. Aus Cyclooctatetraen, Cycloheptatrien und trans,trans,cis-1,5,9-Cyclododecatrien wurden in 31, 35



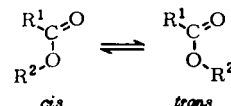
bzw. 69 % Ausbeute in CH₂Cl₂ bei –10 bis –20 °C die bicyclischen Sulfide (1), (2) und (3) erhalten. (Fp = 101–102 °C, 47,5–49 °C bzw. 139,5–141,5 °C). / J. org. Chemistry 33, 2627 (1968) / –Ma.

[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 S₈-Ringen und S₈-Ketten ein. Verfolgt wurde diese Reaktion durch Messung des Gefrierpunktes von flüssigem Schwefel in Abhängigkeit von Erhitzungszeit und -temperatur. Die im Cyclooctaschwefel „gelösten“ S₈-Ketten bewirken eine Gefrierpunktserniedrigung. Aus den Gefrierpunktdepressionen nach Vorerhitzung auf 130–150 °C wurden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Ringöffnung von 0,5·10^{–2} bis 3,34·10^{–2} min^{–1} berechnet, aus ihrer Temperaturabhängigkeit die Dissoziationsenthalpie einer S–S-Bindung in Cyclooctaschwefel zu 32 kcal/mol. / J. phys. 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 R¹ und R² ist die Aktivierungsenergie der Umwandlung trans → cis 8,8 ± 1,4 kcal/mol; der Energieinhalt der cis-Form hängt hingegen von der Summe der C-Atome in R¹ und R² ab. Daraus wird geschlossen, daß die Energiedifferenz zwischen den beiden Konformeren 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]