

Siliciumdioxid als dünne glasige Schicht mit scharfer Grenze zwischen beiden Phasen. Bei Temperung in trockenem und auch in feuchtem Sauerstoff gilt für größere Dicken der gebildeten SiO_2 -Schichten, d. h. wenn der Wachstumsvorgang stationär geworden ist, ein parabolisches Gesetz der Form

$$x^2 = B \cdot t$$

worin x die Dicke der gebildeten SiO_2 -Schicht, t die Oxidationszeit und B eine temperaturabhängige Konstante ist.

Im Vergleich zur thermischen Oxidation des Siliciums, die für größere Schichtdicken ebenfalls einem parabolischen Gesetz folgt, verläuft die SiO_2 -Bildung aus Siliciumnitrid wesentlich langsamer. Dies ist wahrscheinlich auf die Beeinflussung der Gleichgewichtskonzentration des Oxidans im SiO_2 durch den aus Siliciumnitrid gebildeten Stickstoff zurückzuführen, der abdiffundiert.

Nachweis von Staphylokokken-Enterotoxinen mit Hilfe eines neuen „Micro-Slide-Kits“ zur Immundiffusion^[*]

Von H. J. Langner^[*]

Die analytische Chemie muß sich auf immer empfindlichere Nachweismethoden einstellen. Das gilt auch für den Nachweis makromolekularer Naturstoffe, z. B. Proteinen. Besteht die Möglichkeit, solche Stoffe in hochreiner Form zu isolieren und mit ihnen Antiseren herzustellen, hat man in der Immundiffusion ein höchstempfindliches und spezifisches Nachweis- und Bestimmungsverfahren in der Hand. Bei der Immundiffusion im Mikrobereich müssen allerdings alle wichtigen Analysenparameter exakt standardisiert sein. Bis heute wird aber gerade bei diesem Verfahren in fast allen Laboratorien noch mit sehr individuellen, wenig einheitlichen Methoden gearbeitet. Im Rahmen dieses Vortrages wird eine komplette Ausrüstung einschließlich Reagentsatz für die „Micro-Slide-Immundiffusion“ vorgestellt, bei der alle Teile streng normiert sind und die es gestattet, in sehr einfacher Weise sowohl qualitative als auch quantitative Eiweißbestimmungen durchzuführen, z. B. Nachweis von Staphylokokken-Enterotoxinen, Milcheiweiß, Sojaeiweiß und Hühnereiweiß in anderen Lebensmitteln, in mikrobiologischen Nährlösungen oder Humanuntersuchungsmaterial.

[*] Prof. Dr. H.-J. Langner
Institut für Lebensmittelhygiene der Freien Universität
1 Berlin 33, Bitterstraße 8–12

[**] Die Apparatur wird in Europa von der Fa. Serva, Heidelberg, und in Amerika von der Fa. Gallard-Schlesinger, New York, in den Handel gebracht.

Abtrennung von Spaltdelgasen aus Verbrennungsabgasen von Hochtemperaturbrennelementen durch Waschen mit flüssigem Kohlendioxid

Von Manfred Laser (Vortr.) und Holger Beaujean^[*]

Die Abtrennung durch Wäsche und anschließende Rektifikation erfolgt in einer kompakt aufgebauten Apparatur, ausgelegt für $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ Verbrennungsabgas (Grundfläche ca. 1 m^2). Die Kolonnen haben folgende Abmessungen:

[*] Dr. M. Laser und H. Beaujean
Institut für Chemische Technologie
der Kernforschungsanlage Jülich
517 Jülich, Postfach 365

Waschkolonne: Höhe 2500 mm, \varnothing : 43 mm, Füllung: Maschendrahtringe mit Steg $6 \times 6 \text{ mm}$.

Rektifizierkolonne: Gesamthöhe 1200 mm; davon entfallen auf den Verstärkungsteil 450 mm und 750 mm auf den Abtriebsteil, Füllung: Drahtwendeln, $4 \times 4 \text{ mm}$.

Messungen des Gleichgewichtes zwischen Kr und CO_2 ergaben, daß bei Kr-Gehalten $\leq 1000 \text{ ppm}$ die Löslichkeit besser als berechnet ist. Hieraus resultiert das relativ günstige Gas/Lösungsmittel-Verhältnis von 80 in der Waschkolonne sowie eine Erleichterung bei der Konzentrierung des Kryptons im Verstärkungsteil der Rektifizierkolonne.

Der Löslichkeitskoeffizient für Kr beträgt 0.00715 bei 25°C .

4-Brom-5-cyclohexen-1,2,3-triol als spezifischer Inaktivator für die α -Glucosidasen der Hefe (*Saccharomyces cerevisiae*)

Von Günter Legler (Vortr.) und Wolfgang Lotz^[*]

Die Umsetzung von α -Glucosidasen mit all-trans-4-Brom-5-cyclohexen-1,2,3-triol (Bromcondurit) führt zu einer irreversiblen Hemmung. Die Untersuchung der Inaktivierungsreaktion mit einem aus Bierhefe in reiner Form isolierten Enzym zeigte bei Konzentrationen um 10^{-6} mol/l eine Kinetik 2. Ordnung ($k = 8.8 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$ bei 25°C und $\text{pH} = 6.0$). Durch Substrat oder kompetitive Inhibitoren wird die Reaktionsgeschwindigkeit herabgesetzt, was für einen Angriff am aktiven Zentrum spricht. Das Enzym besitzt zwei SH-Gruppen, davon ist eine essentiell. Nach Inaktivierung mit Bromcondurit waren nur 0.5 SH/mol nachweisbar; die SH-Gruppen werden jedoch nach Denaturierung wieder voll zugänglich. Aufgrund der Aminosäureanalyse wird Umsetzung mit einem Histidinrest angenommen. Die pH-Abhängigkeit der Inaktivierungsreaktion und das Verhalten des aus dem Bromcondurit gewonnenen Epoxids sprechen dafür, daß der Bromcondurit am Enzym vor der Reaktion in das Epoxid umgewandelt wird.

[*] Prof. Dr. G. Legler [**] und Dr. W. Lotz
Organisch-chemisches Institut der Universität Bonn
[**] Neue Anschrift: Institut für Biochemie der Universität
5 Köln 41, Zulpicher Straße 47

Möglichkeiten in der präparativen Organometall-Elektrochemie

Von Herbert Lehmkuhl (Vortr.), Wolfgang Leuchte, Edo Janssen, Klaus Mehler, Siegfried Kintopf und Wilhelm Eisenbach^[*]

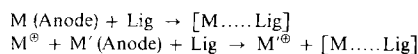
Organometall-Komplexverbindungen von Hauptgruppenmetallen (Al) und Übergangsmetallen mit aromatischen, olefinischen oder cycloolefinischen Kohlenwasserstoffen als Liganden lassen sich durch elektrochemische Reduktion geeigneter, leicht zugänglicher Metallverbindungen (-chloride, -acetylacetonate, -alkyle etc.) in Gegenwart der Liganden synthetisieren. Die elektrochemischen Systeme bestehen aus den beiden Komponenten des gewünschten Komplexes, einem organischen, meistens aprotischen Lösungsmittel (Pyridin, THF, DMF, Dimethoxyäthan) und einem geeigneten Leitsalz (Lithiumhalogenid, Tetraalkylammoniumhalogenid, Alkalimetalltetraalkylaluminat etc.). Je nach Art des mit der kathodischen Reduktion gekoppelten Anodenprozesses kommt man so auf elektro-

[*] Dr. H. Lehmkuhl, Dipl.-Chem. W. Leuchte, E. Janssen, K. Mehler, Dipl.-Chem. S. Kintopf und Dr. W. Eisenbach
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

chemischem Weg zu einer Synthese aus kompaktem Metall (Anode) und Ligand.

Realisiert werden konnte diese Synthese bei Cyclooctatetraen-nickel(0), Bis-cyclooctatetraen-nickel(0) und Bis-cyclooctatetraen-eisen(0).

Ist der kathodisch gebildete Komplex leichter oxidierbar als das Anodenmetall, so müssen entweder die Elektrodenräume durch Diaphragmen getrennt werden, oder es kann ein leichter oxidierbares Metall als Anode verwandt werden. Hier hat sich besonders Aluminium bewährt. Für die elektrochemische Gesamtreaktion gilt dann:



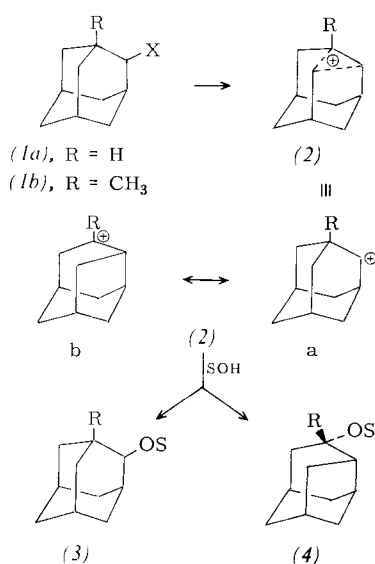
$$M' = \frac{1}{3} \text{Al}$$

Dieser allgemeine Fall ließ sich bei der Synthese von Cyclooctatetraen-titanchlorid, Bis-cyclooctatetraen-zirkoniumdichlorid, π -Cyclooctenyl-kobalt-1,5-cyclooctadien, Bis-1,5-cyclooctadien-nickel und 1,5,9-Cyclododecatrien-nickel verwirklichen.

Die Solvolyse von 1-Methyl-2-adamantyl-Verbindungen (Einfluß einer β -Methyl-Substitution auf die Solvolyse sekundärer Verbindungen)

Von Dieter Lenoir (Vortr.) und Paul v. R. Schleyer^[*]

Die Solvolyse von unsubstituierten 2-Adamantyl-Verbindungen (1), R = H, X = Tosyloxy oder Brom, ist als Modell für einen limitierenden Solvolysemechanismus (k_c -Mechanismus) sekundärer Substrate gewählt worden. Während eine Förderung durch das Lösungsmittel (k_s -Mechanismus) ausgeschlossen werden konnte, war die Frage nach der Größe eines möglichen anchimeren Anteils (k_A) von besonderem Interesse.



Es wurde daher der Einfluß einer Carbonium-ion-stabilisierenden Methylgruppe an C-1 auf die Natur des sekundären Ions (2) untersucht. Die Solvolysengeschwindigkeit der substituierten Verbindungen (1), R = CH₃, X = Tosyl-

oxy oder Brom, ist bei 25°C etwa 35-mal größer als die der unsubstituierten Verbindungen (1), R = H, X = Tosyloxy oder Brom. Während bei der kinetisch kontrollierten Solvolyse der unsubstituierten Verbindung (1a), X = Tosyloxy, in Eisessig nur 0.4% des Umlagerungsproduktes (4) mit R = H, OS = Acetat gebildet wird, ist bei der Solvolyse von (1b) in 60-proz. Aceton der Anteil an Umlagerungsprodukt (4) mit R = CH₃, OS = OH auf 30% erhöht.

Diese kinetischen Befunde, vor allem die Bildung des Umlagerungsproduktes mit einheitlicher 4-exo-Protoadamantan-Struktur machen deutlich, daß das Ion (2) mit R = H nur sehr schwach verbrückt ist, dagegen das Ion (2) mit R = CH₃ einen beträchtlichen Anteil an verbrücktem Charakter aufweist. Nur im substituierten Ion ist infolge der Kompensation elektronischer Effekte durch Spannungseffekte die Energie der beiden kanonischen Formen a und b weniger verschieden.

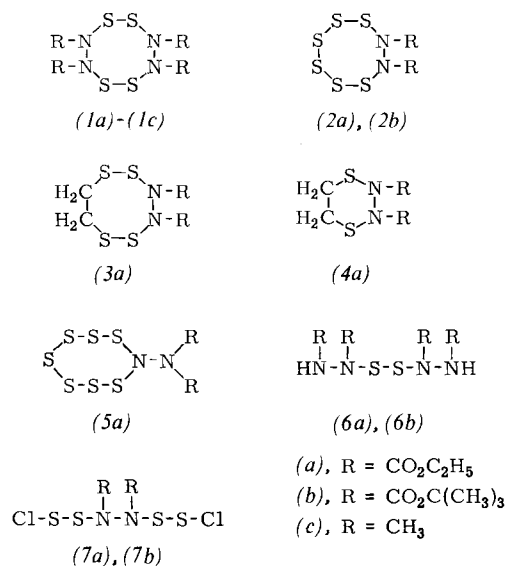
Die besondere Stabilität des Ions (2) mit R = CH₃ wird auch durch das Ergebnis der Solvolyse der 4-epimeren 4-Methylprotoadamantyl-3,5-dinitrobenzoate in 60-proz. Aceton gestützt; unter kinetischer Kontrolle erhält man aus beiden Substraten ein ähnliches Produktverhältnis wie aus (1b), so daß das Ion (2) allen drei Substraten gemeinsame Zwischenstufe ist.

Die Anwendung der linearen Freie-Energie-Beziehung zeigt, daß das Protoadamantan- etwa 11 kcal/mol energiereicher als das Adamantan-System ist; dieser Wert stimmt mit den Ergebnissen konformationsanalytischer Berechnungen hinreichend überein.

Sulfan-Derivate des Hydrazins

Von Karl-Heinz Linke (Vortr.), Herbert Lingmann, Rudolf Bimczok, Hans Jürgen Göhausen und Dietmar Skupin^[*]

Während Hydrazin durch Chlorsulfane zu Stickstoff oxidiert wird, konnte durch Reaktion von Hydrazindicarbonsäureestern oder Dimethylhydrazin mit Chlorsulfanen eine Reihe cyclischer und offenkettiger Sulfanderivate des Hydrazins synthetisiert werden:



[*] Dr. D. Lenoir und Prof. Dr. P. v. R. Schleyer
Princeton University, Department of Chemistry
Princeton, New Jersey 08540 (USA)

[*] Prof. Dr. K.-H. Linke, Dr. H. Lingmann, Dipl.-Chem. R. Bimczok,
Dipl.-Chem. H. J. Göhausen und Dipl.-Chem. D. Skupin
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47