

Hierbei zeigte sich, daß die Komplexe (5c) und (5d) Amine unterschiedlich stark zu adsorbieren vermögen, so daß z. B. auf diese Weise das stärker adsorbierte Pyridin von Diäthyl-, Triäthyl- und Tributylamin, sowie Diäthyl- von Tributylamin getrennt werden kann. Mit (5c) läßt sich darüberhinaus auch ein Triäthylamin/Tributylamin-Gemisch trennen.

Durch protonenhaltige Lösungsmittel (z. B. ein Gemisch aus Methanol/Benzol und verdünnter Essigsäure) kann die Säulenfüllung regeneriert werden. (5c) und (5d) eignen sich demnach als spezifische Adsorbentien. Mit Pyridin ließen sich experimentell ca. 90% der berechneten Kapazität erreichen.

Eingegangen am 13. März 1972 [Z 618]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Untersuchungen zur Kinetik von Festkörperreaktionen: Reaktionskonstanten erster und zweiter Art

Von Hermann Schmalzried^[*]

Mit einer thermogravimetrischen Technik wurde die Kinetik von Spinell- und Silicatbildungreaktionen studiert. Es ergibt sich in allen Fällen zunächst ein lineares Reaktionsgesetz in Analogie zu vielen Zundervorgängen. Die Deutung des Mechanismus der zugehörigen Geschwindigkeitsbestimmenden Phasengrenzreaktion ist heute noch nicht gesichert; es werden zumindest bei Spinellen Versetzungsbewegungen an der Phasengrenze fest/fest vermutet.

Das für den weiteren Verlauf der Reaktion gefundene parabolische Reaktionsgesetz kann für die Spinellbildung quantitativ durch entgegengesetzte Kationendiffusion im

Reaktionsprodukt gedeutet werden. Für die Bildung einfacher Orthosilicate liegen die Dinge komplizierter, da hier aufgrund unabhängig durchgeführter Diffusionsmessungen gefunden wurde, daß die Beweglichkeiten von Silicium-Ionen und Sauerstoff-Ionen in dieselbe Größenordnung fallen und erstaunlich hoch liegen [$D_{Si}(Zn_2SiO_4) \approx 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ (1300 °C); $D_O(Co_2SiO_4) \approx 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$ (1300 °C)]. Diffusionsmessungen in Gläsern scheinen jedoch dieses Verhalten der Bestandteile der SiO_4 -Tetraeder zu bestätigen.

Falls die Ausgangsoxide ineinander löslich sind, treten in ihnen Transportvorgänge auf, die bei der Beurteilung der Gesamtkinetik zu berücksichtigen sind. Es werden darum Reaktionskonstanten erster und zweiter Art definiert und mathematisch zueinander in Beziehung gesetzt. Reaktionskonstanten erster Art beschreiben eine Festkörperreaktion, die von reinen Ausgangsoxiden ausgeht. Reaktionskonstanten zweiter Art beschreiben solche Festkörperreaktionen, bei welchen sich das einphasige Reaktionsprodukt aus seinen beiden gesättigten Nachbarphasen bildet.

[GDCh-Ortsverband Berlin, am 7. Februar 1972] [VB 335]

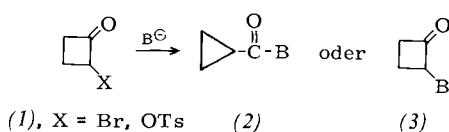
[*] Prof. Dr. H. Schmalzried
Institut für Theoretische Hüttenkunde der
Technischen Universität Clausthal
3392 Clausthal-Zellerfeld

RUNDSCHEAUF

Die vielseitige Verwendbarkeit von Organokupfer(I)-Verbindungen und Organocupraten in der organischen Synthese behandelt J. F. Normant in einer Übersicht. Beide Reagenzien sind häufig vorteilhafter einsetzbar als die üblichen Organometall-Verbindungen. Die Kondensationen mit Organokupfer(I)-Verbindungen R—Cu erfordern z. T. die Verwendung aprotischer Lösungsmittel (DMF, DMSO), eines Salzes oder eines neutralen Komplexbildners (Phosphor, Thioäther, Pyridin). Die Homocuprate, R_2CuLi , sind – besonders für nucleophile Substitutionen von Halogeniden – häufig den Organolithium-Verbindungen überlegen. In der Acetylenreihe müssen gemischte Cuprate, $RR'CuLi$, eingesetzt werden. [Organocopper(I) Compounds and Organocuprates in Synthesis. *Synthesis* 1972, 63–80; 142 Zitate]

[Rd 493 –M]

Kontraktionen des Cyclobutanrings, die ohne Beteiligung von Carboniumionen verlaufen, betrachten in einer Übersicht J. M. Conia und J. R. Salaun. Die Reaktion von 2-Brom (oder 2-Tosyloxy)-cyclobutanonen (1) mit nucleophilen Reagentien ist keine klassische Favorskii-Umlagerung, sondern als eine Art Semibenzil-Umlagerung anzu-



sehen. Je nach Reagens B^- erhält man Verbindung (2) und/oder (3). Diese besonders leicht, z. B. schon mit Was-

ser, stattfindende Kontraktion sowie die Ringverengung von 2-Halogen (oder 2-Tosyloxy)-cyclobutanolen mit Nucleophilen ist anscheinend mit der basisch katalysierten Umlagerung von cyclischem Glykolmonotosylat oder 1,2-Halogenhydrin des Pinakol-Typs zu vergleichen. Die Ringkontraktionen von 2-Bromcyclobutanonhydrat-, -hemiketal und -ketalen sowie von Bromhydroxy-, Dihydroxy- und Epoxycyclobutanen beim Erhitzen sind mit diesen Umlagerungen offensichtlich eng verwandt. [Cyclobutane Ring Contractions not Involving Carbonium Ions. Accounts Chem. Res. 5, 33–40 (1972); 123 Zitate]

[Rd 497 –M]

Struktur, Biosynthese und Heterogenität der Chondroitinsulfatproteine, eines wichtigen Bausteins der Grundsubstanz des Bindegewebes der Wirbeltiere, behandelt in einer Übersicht *T. O. Kleine*. Viele Einzelheiten der Biosynthese dieser Verbindungen, ihrer Steuerung und der Struktur sind noch unbekannt. Die erhebliche chemische und metabolische Heterogenität der Chondroitinsulfatproteine wird durch unterschiedliche Größe und Umsatzgeschwindigkeiten der Acceptorproteinpools sowie durch verschiedene Aktivität und Spezifität von Monosaccharid- und Sulfotransferasen verständlich. [Naturwissenschaften 59, 64–71 (1972); 88 Zitate]

[Rd 494 –M]

Untersuchungen über die Antikörper-Komplement-Wechselwirkung an Lipidmodellmembranen faßt *S. C. Kinsky*, unter spezieller Berücksichtigung eigener Arbeiten, in einer Übersicht zusammen. Die Immunschädigung natürlicher Membranen lässt sich in sehr einfachen Systemen nachahmen, wodurch sich Möglichkeiten für weitere Untersuchungen über die molekulare Grundlage der Komplementwirkung eröffnen. Als Modellsysteme dienen Liposomen der Fraktionen IIa und IIb aus Schaferythrocytenmembranen. [Antibody-Complement Interaction with Lipid Model Membranes. Biochim. Biophys. Acta 265, 1–23 (1972); 34 Zitate]

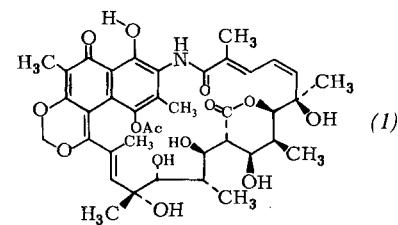
[Rd 495 –M]

Die Untersuchung der Proteinkonformation in chemisch unveränderten, funktionell und enzymatisch aktiven Biomembranen durch Messung des Circular dichroismus sowie UV- und Lichtabsorptionsmessung wird in einer Übersicht von *D. W. Urry* behandelt. Diese Methoden ermöglichen zur Zeit die besten Einblicke in die Konformationsverhältnisse. Kompliziert wird die Deutung der Spektren durch Artefakte und die Absorption durch Nichtproteinmaterial. Der Autor geht besonders auf spezielle Konformation für den Ionentransport ein (Valinomycin-Kation-Komplex, Gramicidin-A-Transmembrankanal). [Protein Conformation in Biomembranes: Optical Rotation and

Absorption of Membrane Suspensions. Biochim. Biophys. Acta 265, 115–168 (1972); 62 Zitate]

[Rd 496 –M]

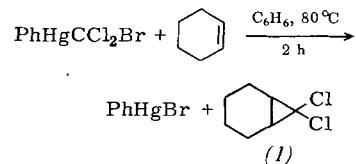
Ansamycine, eine neue Klasse von Antibiotica, bei denen zwei nicht benachbarte Stellen eines aromatischen Kerns durch eine aliphatische Brücke verknüpft sind, behandelt *K. L. Rinehart jr.* in einer Übersicht. Bisher sind vier Gruppen der von *Streptomyces*-Arten gebildeten Ansamycine bekannt geworden: Rifamycine (*S. mediterranei*), Streptovaricine (*S. spectabilis*), Tolypomycine (*S. tolyphorus*) und Geldanamycin (*S. hygroscopicus* var. *geldanus*). Als Beispiel sei die Struktur von Streptovarin F (1) angegeben.



Die Ansamycine lassen erhebliche Abwandlungen der Molekülstruktur zu, ohne daß die antibakterielle Aktivität abfällt. Manche Derivate übertreffen die Ausgangsverbindung an Wirksamkeit. – Der Autor geht ebenfalls auf die Biosynthese ein. [Antibiotics with Ansa Rings. Accounts Chem. Res. 5, 57–64 (1972); 95 Zitate]

[Rd 498 –M]

Der Chemie der Phenyl(trihalogenmethyl)quecksilerverbindungen, vielseitig einsetzbarer Vorstufen für Dihalogen-carbene, ist eine Übersicht von *D. Seyerth* gewidmet. PhHgCX₃ und andere Halogenmethyl-Hg-Verbindungen sind für die Übertragung zweiwertigen Kohlenstoffs sehr geeignet:



7,7-Dichlornorcaran (1) bildet sich in dieser Reaktion nahezu quantitativ unter ausschließlicher Abspaltung von PhHgBr. Einige dieser Verbindungen, wie PhHgCl₂J, PhHgCClBrJ und PhHgCBr₂F, geben Dihalogen carbene schon bei Raumtemperatur ab. [Phenyl(trihalogenmethyl)-mercury Compounds: Exceptionally Versatile Dihalocarbene Precursors. Accounts Chem. Res. 5, 65–74 (1972); 120 Zitate]

[Rd 499 –M]