

wichtiger Verbindungen in einer oxidierenden Atmosphäre ist nicht möglich.

Unter den Produkten, die bei der Einwirkung von Energie auf verschiedene simulierte primitive Atmosphären entstehen, dominieren im allgemeinen die α -Aminocarbonsäuren. Man nimmt an, daß sie vor allem durch Hydrolyse der intermediär aus Aldehyden, HCN und NH_3 gebildeten α -Aminonitrile (als Racemate) entstehen. Mischungen von α -Aminocarbonsäuren lassen sich durch mehrstündiges Erhitzen auf 100 bis 185°C zu proteinähnlichen Polymeren (Proteinoide) kondensieren. Diese Proteinoide zeigen eine positive Biuret-Reaktion und ergeben bei der Hydrolyse wieder Aminosäuren. Durch Proteasen sind sie jedoch nur teilweise abbaubar, da sie unphysiologische Vernetzungen enthalten. Bemerkenswert ist die Selektivität, mit der Aminosäuren unter bevorzugter Bildung bestimmter Strukturen (Paucidispersität hinsichtlich Molekülgröße und Ladungsverteilung) zu Proteinoiden

kondensiert werden können. Die Proteinoide zeigen verschiedene katalytische Eigenschaften. So wurden Proteinoide synthetisiert, welche die Decarboxylierung des Pyruvats oder des Oxalacetats beschleunigen. Auch die Katalyse von Hydrolysen (von Estern), reduktiven Aminierungen (von α -Ketosäuren), oxidativen Desaminierungen (von α -Aminosäuren) und peroxidatischen Reaktionen wurde beobachtet. Peroxidatische Wirkung [Oxidation eines (organischen) Substrates durch H_2O_2] zeigten Proteinoide, die mit Hämin verknüpft wurden (Hämoproteinoide). Sie könnten einen ersten oxidativen Stoffwechsel (zu einer Zeit, als die Atmosphäre noch sauerstofffrei war) ermöglicht haben. Das hierfür erforderliche H_2O_2 könnte durch Einwirkung von UV-Licht oder ionisierender Strahlung auf die primitive Hydrosphäre ständig neu gebildet worden sein.

[GDCh-Ortsverband Saar, am 7. Juli 1972 in Saarbrücken]
[VB 357]

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die Verwendung von Isotopen für kinetische Untersuchungen heterogen-katalytischer Prozesse ist das Thema einer Übersicht von *J. Happel*. Behandelt werden Arbeiten, die mit der Chemisorption, der eigentlichen Reaktion und der anschließenden Desorption in Zusammenhang stehen, d. h. Massentransport und Diffusionsvorgänge, die diesen Prozessen vorgeschaltet sind und ihnen folgen, bleiben außer Betracht. Zur Illustration der Resultate dienen die NH_3 -Synthese, die SO_2 -Oxidation, die Oxidation von CO zu CO_2 sowie Hydrierung und Dehydrierung von C_4 -Kohlenwasserstoffen. [Study of Kinetic Structure Using Marked Atoms. Catal. Rev. 6, 221–260 (1972); 100 Zitate]

[Rd 559 –G]

Mit den Mechanismen stufenweiser Elektrodenprozesse an Amalgamen befaßt sich eine Veröffentlichung von *V. V. Losev*. Sie gibt eine vollständige kinetische Analyse der anodischen Auflösung und der kathodischen Abscheidung von Metallen, die mehrwertige Ionen bilden, so daß die Ladungsübertragung ein stufenweiser Vorgang ist und Zwischenstufen geringerer Wertigkeit auftreten. Experimentelle Schwierigkeiten, die bei festen Metallelektroden vorkommen, lassen sich beim Arbeiten mit Amalgamen weitgehend vermeiden, weshalb diese im Mittelpunkt der Betrachtung stehen [Mechanisms of Stepwise Electrode Processes on Amalgams. Mod. Aspects Electrochem. 7, 314–398 (1972); 179 Zitate]

[Rd 556 –G]

Die Belastung des Rheins mit organischen, besonders petrochemischen Schadstoffen besprechen zusammenfassend *W. Kölle, H. Ruf und L. Stieglitz*. Der pauschalen Erfassung der Verschmutzung mit organischen Schadstoffen dient der O_2 -Bedarf, bezogen auf 1 mg organisch gebundenen Kohlenstoff. Auch die UV-Extinktion erfaßt Substanzen, die einen hohen Anteil der Gesamtverschmutzung ausmachen. Eine pauschale Analysenmethode zur Unterscheidung zwischen Substanzen petrochemischer Herkunft und biogener Verschmutzung ist die Radiokohlenstoffdatierung. Die fossilen petrochemischen Substanzen besitzen praktisch keine ^{14}C -Aktivität, biogene die derzeitige spezifische ihres Lebensraumes. Organische Spurenstoffe lassen sich durch Kombination von Massenspektrometrie und Gaschromatographie gut bestimmen. Von leicht extrahierbaren und verdampfenden Verbindungen sind z. Z. ca. 100 identifiziert (Isomere nicht berücksichtigt!). Verfolgt wird auch die Anreicherung von Schadstoffen in der Nahrungskette (z. B. Plankton – Fische – fischfressende Vögel). Der Hg-Gehalt des Mannheimer Fisches liegt weit über der für menschlichen Genuß tolerierten Grenzkonzentration von 0.5 ppm. Die Fischlipoidfraktion enthält ca. 200 ppm organisch gebundenes Chlor. [Die Belastung des Rheins mit organischen Schadstoffen. Naturwissenschaften 59, 299 bis 305 (1972); 15 Zitate]

[Rd 594 –M]

Konformationsänderungen und thermodynamische Eigenschaften von Makromolekülen als Bestandteile ternärer Systeme beschreibt eine Übersicht von *A. V. Gevorkyan*. Der Autor faßt die bisherigen Veröffentlichungen über die Eigenschaften von Polymeren in binären Lösungsmittelgemischen zusammen und versucht, einige Unstimmigkeiten zwischen Theorie und Experiment zu deuten. Die Konformationsänderungen der Makromoleküle, insbesondere der Übergang von der Form des statistischen

Knäuels zu einer durch Lösungsmiteileinschluß aufgeweiteten Form („random form“ – „segregated form“) werden in Beziehung zur Zusammensetzung des Lösungsmittels gesetzt. [Conformational and Thermodynamic Properties of Macromolecules in Ternary Polymeric Systems. Russ. Chem. Rev. 41, 216–221 (1972); 61 Zitate]

[Rd 586 –Q]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

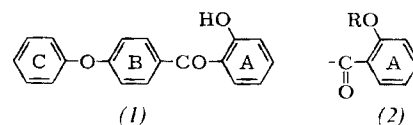
Abfälle aus Polyoxymethylen-Kunststoffen können als Formaldehyd-Quelle bei der Herstellung von Umsetzungsprodukten des Formaldehyds mit aliphatischen Hydroxyverbindungen dienen. Die Umsetzung erfolgt in Gegenwart eines wäßrigen sauren Katalysators zwischen 60 und 150°C. Als Hydroxyverbindungen eignen sich vor allem niedermolekulare Alkohole und Diöle oder Dihydrate von Aldehyden. Geeignete Katalysatoren sind zum Beispiel Schwefelsäure, Perchlorsäure, Phosphorsäure oder Kaliumhydrogensulfat. Das Verfahren eignet sich zur Herstellung von Formalen und insbesondere von cyclischen Formalen wie 1,3-Dioxolan und 1,3,5-Trioxolan. [DOS 2064100; Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen]

[PR 56 –I]

Flammwidriges Weich-Polyvinylchlorid wird durch Zusatz des Weichmachers Tribromphenyl-(2,3-dibrompropyl)-äther erhalten. Die wertvolle Eigenschaft der Unbrennbarkeit des rohen Polyvinylchlorids wird durch die üblichen Zusatzstoffe, insbesondere Weichmacher, stark herabgesetzt. Der genannte Weichmacher wirkt dagegen als Flammenschutzmittel, ohne daß die Kältefestigkeit der Weich-PVC-Mischung eingeschränkt wird oder noch zusätzlich Synergisten, wie Antimonverbindungen, erforderlich sind. [DOS 2049188; Chemische Fabrik Kalk, Köln]

[PR 73 –T]

Die neuartige Verwendung und Herstellung von 2-Hydroxy-4-phenoxybenzophenonen (1) als Stabilisatoren von organischen Materialien wie Polyvinylchlorid, Polyäthylen und Polypropylen gegen Einwirkung von O₂, Wärme und Licht wird beansprucht. Benzolkern A kann durch



CH₃, Benzolkern B und C können durch Halogen oder substituierte Alkyl- oder Alkoxyreste substituiert sein. Zur Herstellung von (1) wird ein Diphenyläther mit einer den Rest (2) tragenden Verbindung nach Friedel-Crafts bei ≤ 50°C umgesetzt. Durch Erhitzen (saure Hydrolyse mit HBr) läßt sich in der zweiten Stufe R (niederes Alkyl) durch H ersetzen. Die neuen Verbindungen können in lichtempfindliche Substanzen eingearbeitet oder als Schutzschicht aufgetragen werden. [DOS 2142353; Sandoz AG, Basel]

[PR 47 –B]

Poröse, wärmegehärtete Harze von niedriger Dichte werden hergestellt durch Erzeugung und nachherige Härtung einer Wasser-in-Harz-Emulsion, wobei die Harzphase aus einem ungesättigten Polyesterharz und/oder einem Vinylesterharz sowie mit diesen Harzen mischpolymerisierbaren Monomeren besteht. Der Emulsion wird als nichtionisches oberflächenaktives Mittel ein Polyalkylenoxid-Blockcopolymeres mit einem hydrophoben Anteil von einem Molekulargewicht von mindestens 1000 zugesetzt. Durch diesen Zusatz gibt die gehärtete Harz-emulsion schon bei Raumtemperatur Wasser ab und kann leicht ohne Auftreten von Rissen oder Sprüngen oder anderen Schäden der porösen Masse entwässert werden. Das wärmegehärtete Harz kann z.B. wie Holz verarbeitet werden. Es läßt sich sägen, bohren, nageln und verschrauben. [DOS 2046575; Dow Chemical Co., Midland, Mich.]

[PR 40 –E]

NEUE BÜCHER

Preparative Acetylenic Chemistry. Von L. Brandsma. Elsevier Publishing Co., Amsterdam–London–New York 1971. 1. Aufl., X, 207 S., 14 Abb., 3 Tab., geb. £ 8.20.

L. Brandsma hat dieses Buch für den präparativ arbeitenden Acetylen-Chemiker geschrieben. Sein bekannter Lehrer, Prof. Arens, verbürgt im lobenden Vorwort die Sorgfalt des Autors und die Nützlichkeit dieser Sammlung von Rezepten, welche in neun Kapiteln folgendermaßen angeordnet sind: 1. Allgemeine praktische Hinweise, 2. Darstellung von Metallacetyleniden, 3. Alkylierungen am Acetylenkohlenstoff und verwandte Reaktionen, 4. α-Hydroxy-Alkylierung, -Carboxylierung und -Acylierung am Acetylenkohlenstoff, 5. Direkte Einführung von Heterosubstituenten, 6. Darstellung von Acetylenverbindungen

durch Eliminierungsreaktionen, 7. Basen-induzierte Wanderung der Dreifachbindung, 8. Verschiedene Synthesen, 9. Ausgangsverbindungen. Weiteren Aufschluß über den Inhalt geben ein Typen-Register sowie ein Brutto- und Strukturformel-Register auf zusammen etwa acht Seiten.

Diese ausgezeichnete Sammlung ausgearbeiteter Rezepte wendet sich laut Autor zwar nicht nur an den spezialisierten Acetylenchemiker, ist aber dazu in einer Hinsicht sicherlich ungeeignet, weil sie unglaublicherweise praktisch keine Literaturhinweise enthält! Das wird in der Einführung damit erklärt, „daß die Prinzipien von Raphael, Rutledge, Viehe und Ziegenhein zufriedenstellend behandelt worden sind“. So entfallen praktisch alle einfachen Vergleiche mit der Originalliteratur. Macht sich dennoch der kritische