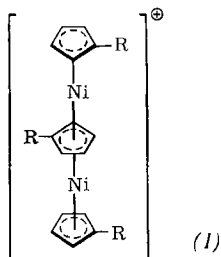


$[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_3]^+$ führen^[6]. Seine Bildung ist sehr wahrscheinlich im Sinne einer Ion-Molekül-Reaktion zu verstehen. Ringsubstituierte Derivate $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3]^+$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, tert.- C_4H_9) sind ausgehend vom System $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2/\text{HBF}_4/\text{Propionsäureanhydrid}$ ebenfalls leicht erhältlich^[7]. Spektroskopische Daten wie auch chemische Eigenschaften der Komplexkationen $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3]^+$ sprechen dafür, daß hier ein neuer Strukturtyp (I) – von uns im Einklang mit früheren Vorschlägen^[8] als „Tripeldecker-Sandwich“ bezeichnet – vorliegt.



Die Reaktionen der Komplexe $[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_3]\text{BF}_4$ mit einer Reihe von ein- und mehrzähligen Lewis-Basen L

bzw. L–L ergeben quantitativ $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2$ und neue ionische Mono(η -cyclopentadienyl)nickel-Verbindungen $[\text{C}_5\text{H}_4\text{RNiL}_2]\text{BF}_4$ bzw. $[\text{C}_5\text{H}_4\text{RNi}(\text{L}–\text{L})]\text{BF}_4$ ^[9,10], von denen die Vertreter mit L–L = Diolefin besonders hervorzuheben sind.

[GDCh-Ortsverband Marburg, am 12. Januar 1973;
GDCh-Ortsverband Karlsruhe, am 1. Februar 1973] [VB 361]

- [1] H. Werner, Fortschr. Chem. Forsch. 28, 141 (1972).
- [2] H. Werner, V. Harder u. E. Deckelmann, Helv. Chim. Acta 52, 1081 (1969).
- [3] V. Harder, J. Müller u. H. Werner, Helv. Chim. Acta 54, 1 (1971).
- [4] Siehe auch: G. E. Herberich u. J. Schwarzer, Chem. Ber. 103, 2016 (1970).
- [5] H. Werner, G. Mattmann, A. Salzer u. T. Winkler, J. Organometal. Chem. 25, 461 (1970).
- [6] H. Werner u. A. Salzer, Synth. Inorg. Metal-org. Chem. 2, 239 (1972).
- [7] A. Salzer u. H. Werner, Angew. Chem. 84, 949 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 930 (1972).
- [8] E. Schunacher u. R. Taubenest, Helv. Chim. Acta 47, 1525 (1964).
- [9] A. Salzer u. H. Werner, Synth. Inorg. Metal-org. Chem. 2, 249 (1972).
- [10] A. Salzer, T. L. Court u. H. Werner, J. Organometal. Chem., im Druck.

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Den Intermediärstoffwechsel der Mykobakterien behandeln in einer Übersicht T. Ramakrishnan, P. S. Murthy und K. P. Gopinathan. Diese Bakterien, die einander vor allem im Aufbau der Zellwand ähneln, sind interessant, weil sich unter ihnen pathogene Organismen befinden. Die lange Generationszeit erschwert das Arbeiten mit ihnen; trotzdem gibt es zahlreiche Untersuchungen über den Kohlenhydrat- und Lipidstoffwechsel. Die Hoffnung, mit der Virulenz zusammenhängende Unterschiede im Energiestoffwechsel zu finden, erfüllte sich nicht; solche Unterschiede finden sich dagegen in der Enzymausstattung, ohne daß man sich bis jetzt über die Bedeutung dieser Tatsache im klaren ist. Protein- und Nucleinsäuresynthese werden vor allem im Hinblick auf die Anwendung von Medikamenten untersucht; über die Anfangsstadien sind diese Untersuchungen allerdings noch nicht hinaus. Der Stoffwechsel der Vitamine, der ebenfalls therapeutische Angriffspunkte liefern könnte, bisher bekannte Wirkungsmechanismen von Pharmaka und die Genetik der Mykobakterien schließen den Artikel ab. [Intermediary Metabolism of Mycobacteria. Bacteriol. Rev. 36, 65–108 (1972); 436 Zitate]

[Rd 547–R]

Das Wachstum von Säugetier-Zellen auf Glasoberflächen behandelt C. Rappaport in einer Übersicht. Seit den dreißiger Jahren dieses Jahrhunderts weiß man, daß einige Zell-

arten in vitro, d. h. auf Glasoberflächen, zu wachsen vermögen, und die moderne Biologie macht von solchen Zellkulturen in großem Umfang Gebrauch. Andere Zellarten, besonders solche, die als spezialisiert gelten (Hirnzellen, Leberzellen, blutbildende Zellen), widerstehen dem Versuch, sie unter so einfachen Bedingungen außerhalb des tierischen Körpers zu züchten. Die Ursache dafür ist ebenso unbekannt wie es die Bedingungen sind, unter denen Zellen sich im Körper vermehren. Die Autorin gibt einen Überblick über Arbeiten, die sich mit diesen Fragen befassen. [Some Aspects of the Growth of Mammalian Cells on Glass Surfaces. Chem. Biosurfaces 2, 449–487 (1972); 46 Zitate]

[Rd 558–G]

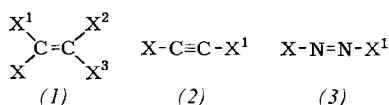
Mit der Chemie der bei Zahnreparaturen verwendeten Füllstoffe befaßt sich eine Übersicht von G. M. Brauer und E. F. Huget. Sie macht deutlich, daß es den idealen Füllstoff zur Reparatur von Zahnschäden bis heute nicht gibt, da alle Materialien (Metalle, Metall-Legierungen, Kunstharze, keramische Massen und organisch-anorganische Mischphasen) nur durch mechanische Kräfte in der Zahnhöhle festgehalten werden, sich aber nicht chemisch mit der Zahnschubstanz verbinden. Ein solches Material wäre indessen höchst erwünscht, da es die Bildung der Sekundärkaries stark herabsetzen würde und seine Verwendung einen geringeren Verlust an gesunder Zahnschubstanz bei der Zahnbehandlung zur Folge hätte. Zum Teil fehlt es aber – als Voraussetzung für die Entwicklung eines derartigen „Zahnleims“ – an den nötigen in-vitro-Prüfmethoden für seine Brauchbarkeit. [Dental Adhesives. Chem. Biosurfaces 2, 731–800 (1972); 179 Zitate]

[Rd 553–G]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Modifizierte Olefin- und Diolefinhomo- und -copolymerisate mit polaren Gruppen, die sehr gute technische Eigenschaften aufweisen, werden hergestellt, indem man die Polymerisate, z.B. 1,4-*cis*-Polyisopren, mit einer ungesättigten Verbindung vom Typ (1), (2) oder (3) zwischen 40 und 200°C in Gegenwart von radikalischen Katalysatoren, z.B. Azodiisobutyronitril, Antioxidantien und aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen und/oder Ketonen mit mindestens fünf C-Atomen als Lösungsmittel, z.B. n-Heptan und Cyclohexanon, umsetzt.



X bis X³ = H, COOH, COOR, CN, CHO, CONH₂, SO₃H, CH₂Cl; mindestens einer der Reste X bis X³ ist nicht H; die *cis*-Substituenten der C=C-Doppelbindung können zweiwertige Reste sein, die unter Ringbildung reagieren;

R = Alkyl, Aryl

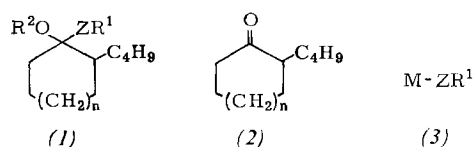
Geeignete ungesättigte Verbindungen sind z.B. Allylchlorid, Acrolein, Acrylsäure, Acrylnitril, Tetracyanäthylen, Azodicarbonsäureamid und insbesondere Maleinsäureanhydrid. Die Produkte lassen sich zu härtbaren Gegenständen mit guter Rohfestigkeit („green strength“) verarbeiten. [DOS 2143804; Snam Progetti S. p. A., Mailand]

[PR 30 -C]

Eine neue, stark abgeschwächte Rubella-Lebendvaccine kann durch Weiterzüchtung des Rubella-Virus über wenigstens zehn Passagen in einer Gewebekultur, die primäre Nierenzellen des Meerschweinchens enthält, gewonnen werden. Die Vaccine kann zur Impfung gegen die Röteln verwendet werden, wobei auch bei Erwachsenen die bisher beobachteten Nebenwirkungen ausbleiben. [DOS 2132911; Takeda Chemical Industries Ltd., Osaka]

[PR 90 -N]

Neue carbocyclische Riechstoffe (1) und ihre Herstellung werden beansprucht. Zur Herstellung werden Verbindungen (2) mit einer Organometall-Verbindung (3) umge-



R¹ = H, Methyl; R² = H, niederes Alkanoyl; Z = -C≡C-, -CH=CH-, -CH₂-CH₂-; n = 0, 1, 2; M = Alkalimetall, MgHal

setzt. Die Hydroxygruppe des Reaktionsproduktes kann alkanoyliert und eine Dreifach- oder Doppelbindung zu

einer Doppel- oder Einfachbindung hydriert werden. [DOS 2155671; L. Givaudan & Cie. S.A., Vernien-Genf]

[PR 53 -D]

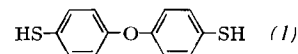
Die Herstellung von Cyanurchlorid durch katalytische Trimerisierung von Chloryan in der Gasphase gelingt mit einem Aluminiumsilicat-Katalysator Na₂O·Al₂O₃·nSiO₂ mit Porengrößen von etwa 6 bis 15 Å und einem Molverhältnis von Siliciumdioxid zu Aluminiumoxid von mindestens 2,2:1 in ursprünglicher und/oder modifizierter Ionenbeladungsform nach einer Behandlung bei höherer Temperatur, am günstigsten zwischen 550 und 570°C. Der Katalysator kann auch einer Kohlenstoffabscheidung unterworfen werden; er läßt sich im Festbett oder in der Wirbelschicht einsetzen. [DOS 2159040; VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Bitterfeld]

[PR 57 -I]

Deuterierte, gesättigte, acyclische C₄—C₈-Kohlenwasserstoffe mit funktionellen Gruppen (Äther, Alkohole, Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren oder deren Ester- oder Amid-derivate) und einem Siedepunkt der Flüssigkeiten von mindestens 100°C werden wie folgt hergestellt: Gesättigte oder ungesättigte, eine oder mehrere funktionelle Gruppen enthaltende Kohlenwasserstoffe werden im flüssigen Zustand mit Deuteriumgas in Gegenwart eines Metallkatalysators der VII. oder VIII. Gruppe zusammengebracht, bis der gewünschte Anteil der Wasserstoffatome durch Deuteriumatome ersetzt ist. Der Katalysator befindet sich vorteilhaft auf einem Träger, die Umsetzungstemperatur beträgt bis zu etwa 300°C. Die Verbindungen finden bei Forschungsarbeiten, als Hochtemperaturlösungsmittel, als Schmieröle oder als Grundfluide für Schmierfette Anwendung. [DOS 2162535; Merck Sharp & Dohme (I.A.) Corp., New York]

[PR 54 -I]

Als Vulkanisationsmittel für natürlichen und synthetischen Kautschuk kann 4,4'-Dimercaptodiphenyläther (1) verwendet werden, der durch Reduktion von Diphenyläther-4,4'-bis(sulfonylchlorid) mit Zn/konz. HCl erhalten wird. Die zur Vulkanisation erforderliche Menge an (1) ist nicht kritisch; sie beträgt vorzugsweise 1,5 bis 4 Gewichtsteile,



bezogen auf 100 Gewichtsteile Kautschuk. In der Regel ist es noch erforderlich, Schwefel als Aktivator in einer Dosis von 0,05 bis 0,5 Gewichtsteilen zuzusetzen. Zu den mit (1) vulkanisierbaren Kautschukarten gehören sämtliche in üblicher Weise vulkanisierbare Kautschuke, auch Polychloropren- und Siliconkautschukarten. [DOS 1643556; Uniroyal, Inc., New York]

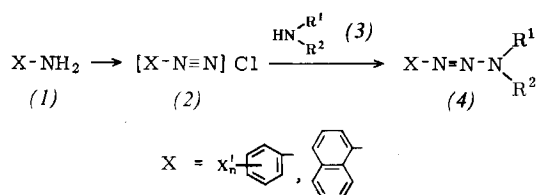
[PR 38 -E]

Biologisch leicht abbaubare carboxylierte Polyalkene, die aus der Sicht des Umweltschutzes sehr erwünscht sind, werden erhalten, indem man einen monomeren oder polymeren Kohlenwasserstoff, z.B. Polyäthylen, Polypropylen,

Polybutadien, unter CO_2 -Druck bestrahlt. Dabei kann man sich einer ionisierenden Strahlung wie γ -Strahlen, Röntgenstrahlen oder energiereichen Elektronen aus einer beliebigen Quelle bedienen. Die physikalischen Eigenschaften des Materials, das z.B. als Verpackungsfolie oder als Faser verwendet wird, bleiben weitgehend unbeeinflusst. Carboxylierte Polyalkenfasern mit genügend hohem Carboxylierungsgrad lassen sich zudem gut anfärben. [DOS 2148927; Standard Research Institute, Menlo Park, Calif.]

[PR 72 -T]

Virizide, insektizide und mitizide Mittel enthalten als Wirkstoffe Triazen-Derivate (4). Die Mittel sind nicht phytotoxisch und können im Acker- und Gartenbau zur Bekämpfung mehrerer Virusarten eingesetzt werden, die Nutz- und Zierpflanzen (wie z.B. Reis, Getreide, Gemüse, Kartoffeln, Obst, Blumen) befallen. Daneben lassen sich die Mittel gegen schädliche Insekten und zur Bekämpfung der roten Spinnmilbe anwenden. Die Triazen-Verbindungen (4) können durch Diazotierung eines aromatischen



$\text{X}' = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{Cl}; n = 1, 2; \text{R}^1, \text{R}^2 = \text{---CH}_2\text{---CH=CH}_2$, niederes Alkyl; $\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CH}_3\text{-substituierte}) \text{ N-haltige heterocyclische Gruppe } (\text{C}_4\text{---C}_6)$.

Amins (1) und Reaktion des Diazoniumchlorids (2) mit einem aliphatischen oder cyclischen Amin (3) hergestellt werden. [DOS 2147259; Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen]

[PR 87 -N]

Lebende Polymere werden erhalten durch Zugabe eines Monomeren der allgemeinen Formel $\text{H}_2\text{C=CXX}'$, wobei X Wasserstoff und einen organischen Substituenten und X' einen organischen Substituenten bedeuten und die Summe der Hammett-Substituentenkonstanten von X und X' in einem Bereich von -0.2 bis 0.1 liegt, zu einem Gemisch von Alkalimetallen mit großer Oberfläche bei einer Temperatur im Bereich von -100 bis 30°C in einer inerten Atmosphäre. In stöchiometrisch unterschüssiger Menge zum Alkalimetall und einer Lewis-Base werden als Aktivatoren z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe zugesetzt. [DOS 1595048; Nippon Soda K.K., Tokyo]

[PR 83 -E]

Hydrierungskatalysatoren zur Hydrierung von Polymeren in viskoser Lösung bei niedriger Temperatur und niedrigem Wasserstoffdruck bestehen aus einem Reaktionsprodukt von zumindest einem Metallchelate der Metalle Nickel, Kobalt und Eisen, wobei das chelatbildende Mittel an das Metall über je ein Stickstoff- und ein Sauerstoffatom gebunden ist, mit zumindest einem Reduktionsmittel der Formel M R_n , worin M Lithium, Magnesium und Aluminium, R eine Kohlenwasserstoff- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 12

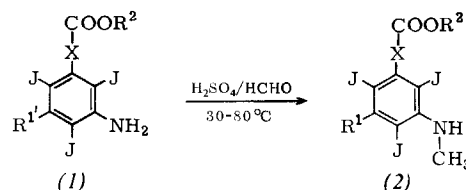
Kohlenstoffatomen sowie Wasserstoff und n die Wertigkeit von M bedeutet. Der Katalysator kann durch Auflösen oder Dispergieren des Metallchelates in einem inerten Lösungsmittel und Umsetzung mit dem Reduktionsmittel erhalten werden, es können aber auch die katalytischen Komponenten in die zu hydrierende Polymerlösung eingemischt werden. Der Katalysator wird zur Hydrierung von Polymeren, die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen, $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen und $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindungen enthalten, eingesetzt. [DOS 1767832; Bridgestone Tire Co. Ltd., Tokio]

[PR 37 -E]

Bei einem neuen Verfahren zur Herstellung von Chlorpyridinen, bei dem man nicht von einem vorher gebildeten Pyridinring ausgehen muß, werden wohlfeiles ϵ -Caprolactam oder Cyclohexanonoxim in der Dampfphase bei mindestens 250°C (400 bis 600°C) mit Chlor umgesetzt. Vorzugsweise werden der Chloransatz und der Ansatz von Caprolactam oder Cyclohexanonoxim getrennt vorerwärmt. Die Ausgangsstoffe können mit anorganischen Verdünnungsmitteln (N_2 oder Dampf) oder mit organischen Verdünnungsmitteln, die gegenüber Chlor inert sind (CCl_4), verdünnt werden. Das neue Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Pentachlorpyridin, jedoch können auch Chlorpyridine mit weniger als fünf Chlortomen erhalten werden, wobei das Verhältnis dieser Produkte von den Chlormengen, der Umsetzungstemperatur und der Verweilzeit abhängt. Im allgemeinen sollen mindestens 5 mol Chlor je mol Caprolactam oder Cyclohexanonoxim eingesetzt werden. Wenn Pentachlorpyridin als Hauptprodukt erwünscht ist, werden 15–30 mol Chlor pro mol Ausgangsstoff verwendet. Die bevorzugten Verweilzeiten der Mischung in der Reaktionszone betragen zwischen 10 und 30 Sekunden. – In einem Beispiel wird ϵ -Caprolactam mit 18 mol Chlor je mol Caprolactam bei 530°C und einer Verweilzeit von 20 Sekunden umgesetzt. Das Produkt enthielt neben 2,3,4,6- und 2,3,5,6-Tetrachlorpyridinen Pentachlorpyridin in 86-proz. Ausbeute. [DOS 2141632; Imperial Chemical Industries Ltd., London]

[PR 75 -U]

Monomethylamino-trijodphenyl-Verbindungen (2) oder deren Salze mit physiologisch verträglichen Basen sind wertvolle Röntgenkontrastmittel und zeichnen sich durch eine günstige Ausscheidung über die Galle sowie eine geringe Toxizität aus. Die Verbindungen können ferner durch N-Acylierung in bekannte Röntgenkontrastmittel,



z.B. Metrizoinsäure, übergeführt werden. Die Herstellung erfolgt durch Umsetzung der Amine (1) mit einem Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und (überschüssigem) Formaldehyd. [DOS 2050217; Schering AG, Berlin und Bergkamen]

[PR 88 -N]