

in einem zweiten, langsamem Schritt durch Reaktion einer zweiten Leerstelle mit dem Zwischenprodukt unter Bruch der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung zwei normale Sauerstoffionen entstehen.

Die Reaktion zwischen Sauerstoffleerstellen in anodisch erzeugtem Tantaloxid und Sauerstoff wurde mit einer Quarzfrequenzwaage verfolgt^[2]. Die Frequenz eines Schwingquarzes nimmt proportional der Massenbelegung ab^[4]. Die Quarze wurden beidseitig mit einer teilweise anodisch oxidierten Tantalschicht belegt. Die Meßgenauigkeit war rund $10^{-9} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Leerstellen wurden durch Erwärmen der Probe im Vakuum erzeugt. Die nach Zutritt von Sauerstoff beobachtete Kinetik der Massezunahme ist charakteristisch für eine Reaktion, deren Geschwindigkeit bei geringen Sauerstoffdrucken und für kurze Zeiten nach dem Sauerstoffzutritt durch die Phasengrenzreaktion, bei hohen Sauerstoffdrucken und nach langen Zeiten durch

die Diffusion der Leerstellen im Oxid bestimmt wird. Die Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion ist proportional dem Sauerstoffdruck. Auch die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Leerstellenkonzentration spricht qualitativ dafür, daß die Reaktion des Sauerstoffs mit Sauerstoffleerstellen im Tantaloxid und im Nioboxid dem gleichen Mechanismus folgt.

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 7. Dezember 1972] [VB 363]

[1] D. Stützle u. K. E. Heusler, Z. Phys. Chem., N.F. 65, 201 (1969).

[2] P. Schulze u. K. E. Heusler, unveröffentlicht.

[3] K. E. Heusler u. P. Schlüter, Werkst. Korros. 20, 195 (1969); Z. Phys. Chem., N.F. 69, 140 (1970); P. Schlüter, Dissertation, Universität Stuttgart 1971.

[4] G. Sauerbrey, Z. Phys. 155, 206 (1959).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Der IR-Spektroskopie von Nucleinsäuren ist eine Übersicht von G. P. Zhzhina und E. F. Oleinik gewidmet. Der Artikel befaßt sich mit IR- und Raman-Daten für DNA und RNA sowie deren Komponenten, speziell mit der Zuordnung von IR-Banden zu den Schwingungen der einzelnen Bindungen. Eine Näherung zur theoretischen Behandlung der Normalschwingung des Nucleinsäuregerüsts wird beschrieben. Die Autoren erläutern, wie man aus der IR-Spektroskopie Erkenntnisse über die Wechselwirkungen der heterocyclischen Basen, über die Sekundärstruktur von Nucleinsäuren sowie ihre Wechselwirkungen mit Proteinen, Metallionen und einigen biologisch aktiven Substanzen gewinnen kann. [Infrared Spectroscopy of Nucleic Acids. Russ. Chem. Rev. 41, 258–280 (1972); 218 Zitate]

[Rd 589 –Q]

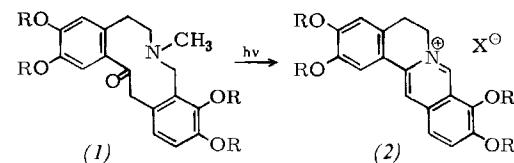
Über Enzyme, die an anorganischen Trägern unlöslich verankert sind, berichtet eine Zusammenfassung von H. H. Weetall und R. A. Messing. In Wasser unlösliche Enzym-Derivate haben den Vorteil, daß man sie suspendiert oder als Säule verwenden und dem Reaktionsgemisch ebenso leicht zusetzen wie wieder daraus entfernen kann. Außerdem können sie wiederholt benutzt werden. Man gewinnt solche Derivate, indem man Enzyme an Trägersubstanzen adsorbiert oder kovalent bindet. Die Arbeit beschreibt die dafür bekannten Methoden, gibt einen Überblick über die verwendeten Träger und verzeichnet die Eigenschaften einiger so gewonnener Präparate. [Insolubilized Enzymes on Inorganic Materials. Chem. Biosurfaces 2, 563–595 (1972); 101 Zitate]

[Rd 549 –G]

Wechselwirkungen zwischen normalen und malignen Zellen sind das Thema einer Zusammenfassung von L. Weiss. Sie beschreibt die Natur der Zelloberfläche, die Vorgänge beim Zellkontakt und im Anschluß daran an der Zelloberfläche und im Zellinneren sowie schließlich die Wechselwirkungen mit malignen Zellen, die einerseits für das Phänomen der Metastase, andererseits aber auch für die Tumor-Resistenz dank Beseitigung der malignen Zellen durch die Lymphocyten des Wirtsorganismus verantwortlich zu sein scheinen. [Interactions between Normal and Malignant Cells. Chem. Biosurfaces 2, 377–447 (1972); 372 Zitate]

[Rd 557 –G]

Die photochemische Synthese von Isochinolin-Alkaloiden besprechen T. Kamei und K. Fukomoto in einer Übersicht. Photolytische elektrocyclische Reaktionen werden u. a. zur Synthese von Aporphin-, Protoberberin- und Benzophenantridin-Alkaloiden herangezogen. Interessant ist ferner die photochemische transannulare Reaktion, durch die man von der Protopin- (1) in die Berberin-



Reihe (2) gelangt. Die Autoren befassen sich außerdem mit der Photo-Pschorr-Reaktion (u. a. Synthese von Alkaloiden der Benzyl- und Phenäthyl-isochinolin-Reihe) und der photolytischen Cyclodehydrohalogenierung (u. a. Synthese von Aporphin-, Morphinandienon-, Proaporphin- und Amaryllidaceae-Alkaloiden). [Photochemical Synthesis of Isoquinoline Alkaloids. Accounts Chem. Res. 5, 212–219 (1972); 42 Zitate]

[Rd 600 –L]

Über solvatisierte Elektronen in Elektrodenprozessen berichtet eine Zusammenfassung von *B. E. Conway*. Solvatisierte Elektronen können entstehen durch Photoinjektion aus der Kathode unter bestimmten Belichtungsbedingungen, durch direkte Injektion aus der Kathode, wenn an der Grenzfläche zwischen Kathode und Lösung eine ausreichend große Potentialdifferenz besteht, und durch Auflösung basischer Metalle in Lösungsmitteln wie Ammoniak und einigen Aminen. Die Arbeit behandelt experimentelle Beweise für das Auftreten solvatisierter Elektronen als Zwischenstufen in kathodischen und photokathodischen Prozessen in verschiedenen Medien. Die elektroorganische Chemie von Reduktionen mit solvatisierten Elektronen wird nur in soweit berücksichtigt, als sie Hinweise auf die kathodische Produktion solvatisierter Elektronen gibt. [Solvated Electrons in Field- and Photo-Assisted Processes at Electrodes. *Mod. Aspects Electrochem.* 7, 83–142 (1972); 118 Zitate]

[Rd 563 -G]

Mit der Reaktivität cyclischer organischer Phosphorverbindungen beschäftigen sich *R. F. Hudson* und *C. Brown*. Ausgangspunkt der Betrachtungen sind die Regeln der Pseudorotation sowie die Postulate, daß die Ringspannung a) bei der Reaktion von cyclischen Phosphoryl- oder Phosphoniumverbindungen mit Nucleophilen zu pentakoordinierten Zwischenprodukten abnimmt, b) bei der Reaktion von cyclischen P^{III} -Verbindungen mit Nucleophilen zu „pentakoordinierten“ Zwischenstufen (mit dem einsamen Elektronenpaar als Phantomligand) ebenfalls abnimmt und c) bei der Reaktion von cyclischen P^{III} -Verbindungen mit Elektrophilen zu tetrakoordinierten Zwischenstufen zunimmt. Diese Postulate wurden experimentell überprüft; sie erwiesen sich in fast allen Fällen als richtig. [Reactivity of Heterocyclic Phosphorus Compounds. Accounts Chem. Res. 5, 204–211 (1972); 57 Zitate]

[Rd 597 -L]

Über die Anwendung der Röntgen-Analyse zur Untersuchung amorpher Katalysatoren berichten zusammenfassend P. Ratnasamy und A. J. Léonard. Zahlreiche industriell genutzte Katalysatoren (SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ultramarine werden in der vorliegenden Arbeit behandelt) besitzen große Oberfläche und Porosität, sind aber nicht kristallin und geben daher diffuse Röntgen-Diagramme. Auch aus solchen Diagrammen lassen sich jedoch mit Hilfe zweier einander ergänzender Methoden Aussagen über Atomabstände und Koordinationszahlen gewinnen. Die Methoden werden beschrieben, und der Leser erhält Hinweise auf experimentelle Techniken. [X-Ray Scattering Techniques in the Study of Amorphous Catalysts. Catal. Rev. 6, 293–322 (1972); 45 Zitate]

[Rd 561 -G]

Patente

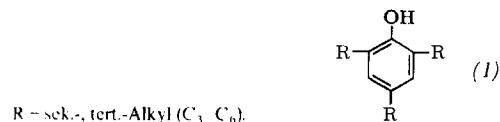
Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Zu einer neuartigen Herstellung von 3,5-Dimethylpyridin wird 2-Methylen-1,3-propandiol und/oder dessen Mono- oder Diester (Acetate) mit mindestens 1/2 Äquivalent NH_3 , NH_2CH_3 und/oder $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels wie H_2O und/oder CH_3OH und eines sauren Katalysators (0.1–10% Mineralsäure und/oder Sulfonsäure und/oder Carbonsäure) bei 200 bis

300°C und 10–200 atm umgesetzt. Das Diol kann durch Alkoholyse des entsprechenden Diacetates hergestellt werden und als Rohprodukt mit einem Gehalt an 1–30% Mono- und/oder Diacetat eingesetzt werden. Man erhält 3,5-Dimethylpyridin von 85- bis 95-proz. Reinheit, das in dieser Form z.B. für die Herstellung von Dicarbonsäuren durch Oxidation verwendet werden kann. – Bekannte Verfahren führen demgegenüber zu Gemischen von Pyridinderivaten oder verursachen erhebliche Korrasion des Autoklaven. [DOS 2045880; Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen]

[PR 49 -B]

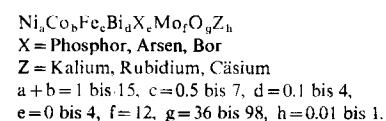
Vertilgungsmittel für Nagetiere enthalten Trialkylphenole (1). Sie eignen sich besonders zur Bekämpfung von Ratten und zeichnen sich durch einen kumulativen Effekt aus. Bevorzugt sind Phenole mit tert.-Alkylgruppen als Substituenten, die allein oder in Kombination mit Mitteln



zur Herabsetzung der Blutplättchenbildung, zur Erhöhung der kapillaren Permeabilität und des Blutdrucks oder in Verbindung mit Antikoagulantien zur Formulierung der Köder verwendet werden können. [DOS 2145907; Imperial Chemical Industries Ltd., London]

[PR 86 -N]

Ein neuer Katalysator zur gleichzeitigen Herstellung von 1,3-Butadien und Methacrolein durch Behandeln von Mischungen aus n-Butenen und Isobutylen mit molekularem Sauerstoff kann durch folgende allgemeine Formel dargestellt werden:



Der neue Katalysator bewirkt eine wesentliche Steigerung der Ausbeute an 1,3-Butadien und Methacrolein gegenüber bereits bekannten Verfahren. [DOS 2155109; Nippon Kayaku Co. Ltd., Tokyo]

[PR 50-D]

Polymermassen, die faserförmiges, elektrisch leitendes Material enthalten, können erhalten werden, wenn als Füllstoff mit Silber, Kupfer oder Nickel überzogene Glasfasern verwendet werden. Die Masse kann bis 50 Gew.-% aus Glasfasern bestehen, die einen Durchmesser von 1 bis 30 μm und einen metallischen Überzug von 0.025 bis 0.25 μm Dicke aufweisen. Das Auftragen der Metalle auf die Glasfaser erfolgt durch Eintauchen in ein Metallüberziehbad. Als Polymere können hitzhärtbare Harze wie z.B. Phenol-Formaldehyd-, Harnstoff-Formaldehyd- und thermoplastische Harze und Gummiarten wie Polyamide, Polyester, Polycarbonate, Silicongummi, Naturgummi, ABS-Gummi usw. eingesetzt werden. Auf diese Weise ist es möglich, die bisher für eine merkliche Leitfähigkeit erforderlichen hohen Konzentrationen an Füllstoffen zu vermeiden. [DOS 1720977; Imperial Chemical Industries Ltd., London]

[PR 39 -E]