

chloromercury derivatives]; their discussions and various calculations will be published separately in J. Amer. Chem. Soc. The author (L.N.M.) is thankful to the Research Corporation and the Monsanto Chemical Company, for research grants which supported this work.

Department of Chemistry, University of Cincinnati, Cincinnati 21, Ohio

L. N. MULAY and A. ATTALA

Eingegangen am 23. Oktober 1962

¹⁾ MULAY, L. N., E. G. ROCHOW and E. O. FISCHER: J. Inorg. & Nuclear Chem. 4, 231 (1957). — ²⁾ MULAY, L. N., E. G. ROCHOW, E. O. STREJSKAL and N. E. WELIKY: J. Inorg. & Nuclear Chem. 16, 23 (1960). — ³⁾ The details of this modification will be published separately. — ⁴⁾ MULAY, L. N.: Rev. Sci. Instruments 28, 279 (1957). — ⁵⁾ POUND, R. V., and W. D. KNIGHT: Rev. Sci. Instruments 21, 249 (1950). — ⁶⁾ WATKINS, G. D., and R. V. POUND: Physic. Rev. 82, 343 (1951). — ⁷⁾ WATKINS, G. D., PH. D. THESIS: Harvard University, May 29, 1952. — ⁸⁾ GLASSTONE, S., K. J. LAIDLER and H. EYRING: The Theory of Rate Processes, p. 548. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc. 1951. — ⁹⁾ GUTOWSKY, H. S., and G. E. PAKE: J. Chem. Physics 18, 162 (1950).

Strukturchemische Volumenregel

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen¹⁾ über eine strukturchemische Systematik anorganischer Verbindungen ergab sich, daß die Morphotropiebeziehungen von GOLDSCHMIDT²⁾ als zum Teil überholt anzusehen sind. Die bei den Verbindungen vom Typ A_3BX_4 auftretenden Strukturtypen hängen sowohl von den Radien (r_A , r_B , r_X) der Gitter-

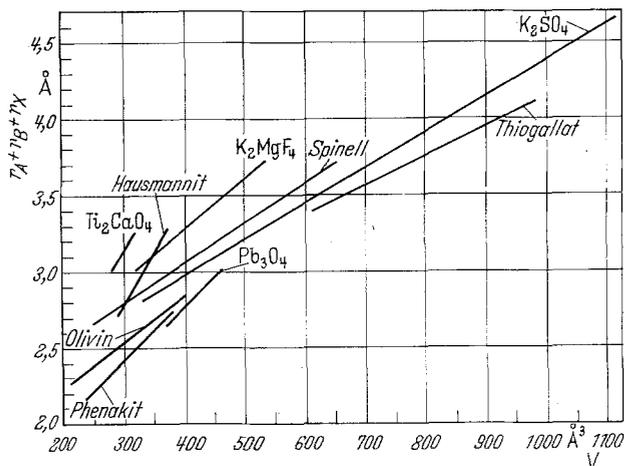


Fig. 1. Strukturchemische Volumenregel für Verbindungen des Typs A_3BX_4 (für $Z=4$)

bestandteile A , B und X als auch von den Koordinationszahlen von A und B gegenüber X ab. Folgende Systematik kann aufgestellt werden:

Mit größer werdenden r_A und r_B nehmen die Koordinationszahlen von A und B zu.

2. Isolierte Koordinationspolyeder treten bei kleinem r_A und großem r_B und umgekehrt auf.

3. Bei Verbindungen mit großem r_A und großem r_B sind $\frac{1}{\infty}$ - oder $\frac{2}{\infty}$ -Verknüpfungen der Koordinationspolyeder bevorzugt.

4. Kristallisieren die Verbindungen in mehreren, von der Temperatur abhängigen Modifikationen, dann ist zumindest bei Vorliegen von isolierten Koordinationspolyedern die Regel von BRANDENBERGER erfüllt.

Wie der stark schematisierten Fig. 1 zu entnehmen ist, existieren lineare Zusammenhänge zwischen der Summe der Ionenradien $r_A + r_B + r_X$ und den Größen der Elementarzellen V (bezogen auf vier Formeleinheiten in der Elementarzelle), die unabhängig vom Ion X sind und deren Steigungsmaß von der Packungsdichte und der Koordinationspolyederverknüpfung, d.h. vom Strukturtyp, abhängt. Die auf Grund von Literaturangaben benutzten Gitterdimensionen, die nicht dieser Volumenregel zu gehorchen scheinen, deuten auf fehlerhafte Bestimmungen der strukturellen Daten hin, wie es bereits für einige Extremfälle gezeigt werden konnte³⁾. Mit Hilfe der Volumenregel und den Morphotropiebeziehungen ist es möglich, den Strukturtyp noch unbekannter Verbindungen vorauszusagen⁴⁾; dieses gilt besonders bei großem r_A und/oder großem r_B .

Strukturchemische Volumenregel. Bei isostrukturellen Verbindungen bestehen zum Teil lineare Zusammenhänge zwischen den Summen der Ionenradien aller oder eines Teils der an der Verbindung beteiligten Atome und den Volumina der Elementarzellen, bezogen auf eine konstante Anzahl von Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Steigungsmaß kann Auskunft über die Packungsdichte und Verknüpfung der Koordinationspolyeder geben.

Es ist zu erwarten, daß die strukturchemische Volumenregel allgemeine Gültigkeit besitzt. Bestätigt wurde sie bereits von GIGLIO⁵⁾ für Verbindungen des Typs ABX_4 .

Die Untersuchungen werden fortgeführt und ausführlich an anderer Stelle publiziert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die zur Verfügung gestellten Hilfsmittel.

Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Göttingen (Direktor: Prof. Dr. O. GLEMSER)

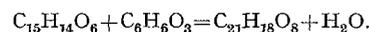
G. GATTOW

Eingegangen am 3. November 1962

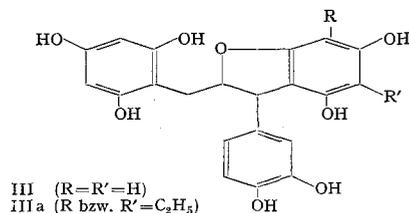
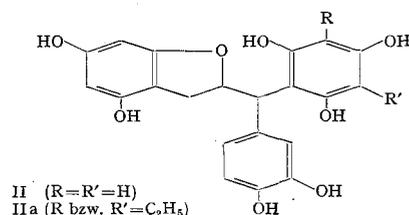
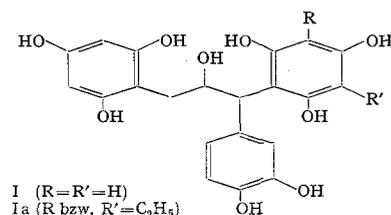
¹⁾ II. Mitteilung zur strukturchemischen Systematik; I. Mitteilung siehe GATTOW, G.: Angew. Chem. 72, 583 (1960). — ²⁾ GOLDSCHMIDT, V. M.: Skr. norske Vidensk.-Akad. Oslo Kl. 1926, Nr. 2; Fortschr. Mineral., Kristallogr., Petrogr. 15, 73 (1931). — ³⁾ GATTOW, G.: Naturwissenschaften 47, 442 (1960). — ⁴⁾ GATTOW, G.: Acta Cryst. [Copenh.] 15, 419 (1962). — ⁵⁾ GIGLIO, M.: Z. anorg. allg. Chem. im Druck.

Die Konstitution der Kondensationsprodukte von Catechinen mit Phloroglucin*

In einer Modellreaktion für die Säurekondensation von Catechinen kondensierten W. MAYER und F. MERGER^{1a)} (+)-Catechin mit Phloroglucin und isolierten als Hauptprodukt eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{21}H_{18}O_8$, entsprechend einer Umsetzung

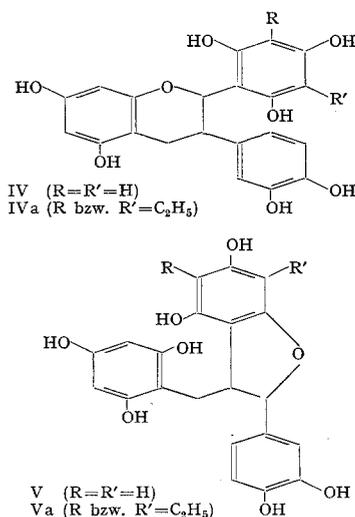


Unter Voraussetzung eines Primärproduktes I wurden hierfür Struktur II bzw. III vorgeschlagen.

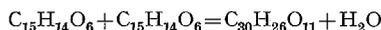


In weiteren Untersuchungen konnten W. MAYER und F. MERGER^{1b)} jedoch weder ein Zwischenprodukt I noch ein daraus resultierendes strukturisomeres Kondensationsprodukt III bzw. II nachweisen. Die Epimeren (+)-Catechin und (+)-Epicatechin ergaben mit Phloroglucin neben höhermolekularen Produkten ein identisches optisch aktives Kondensat $C_{21}H_{18}O_8$, (-)-Catechin und (-)-Epicatechin dessen Antipoden. Diese Befunde schienen einen Reaktionsablauf über I eindeutig zu widerlegen und machten dagegen eine einstufige Kondensation mit gleichzeitiger Wagner-Meerwein-Umlagerung zu einer

Verbindung der Struktur IV wahrscheinlich. Die Identität der Produkte aus (+)-Catechin und (+)-Epicatechin bzw. aus (-)-Catechin und (-)-Epicatechin ist dann bei Annahme von Epimerisierungsgleichgewichten erklärlich.



Die entsprechende Selbstkondensation der Catechine nach



konnten W. MAYER und F. MERGER^{1c}) durch Isolierung der Kondensationsprodukte C₃₀H₂₆O₁₁ des (+)-Catechins und (+)-Epicatechins bestätigen. Ein Epimerisierungsgleichgewicht (+)-Catechin ⇌ (+)-Epicatechin konnte hierbei ebenfalls nachgewiesen werden. In Übereinstimmung mit den Postulaten der Modellreaktionen lieferten (+)-Catechin und (+)-Epicatechin zwei Kondensationsdimere, die durch Epimerisierung ineinander überführbar sind.

Wir fanden nun, daß trotz dieser Befunde Struktur IV nicht zutrifft. Durch Kondensation von (+)-Catechin mit Äthylphloroglucin erhielten wir zwei isomere Kondensationsprodukte der Zusammensetzung C₃₃H₂₂O₈. Die Möglichkeit einer Strukturisomerie infolge unterscheidbarer Stellung der Äthylgruppe ist nur bei Vorliegen der Struktur IIIa bzw. Va gegeben. (Die Strukturen V und Va könnten über ein Wagner-Meerwein-Umlagerungsprodukt von I bzw. Ia entstehen.) Das Catechin-Phloroglucin-Kondensat zeigt im Widerspruch zur Struktur V nicht den Charakter eines Benzyläthers (u. a. blieben Versuche zur Spaltung des Heptamethyläthers zu dem entsprechenden Triphenylpropanderivat mit Na/C₂H₅OH und Na/NH₃ erfolglos).

Durch massenspektrometrische Untersuchungen der Kondensate mit Phloroglucin und Äthylphloroglucin konnte schließlich Struktur III (bzw. IIIa) bewiesen werden. Für die Heptamethylderivate aller drei Verbindungen wurde als überwiegendes Spaltprodukt nach Elektronenstoß ein Ion der Masse 181, entsprechend Trimethoxybenzyl, registriert. Durch Messung von Testsubstanzen wurde sichergestellt, daß ein Ion der Masse 181 aus Verbindungen des Typs IV nicht gebildet wird. Mit etwa 60% der Intensität dieses Ions erscheinen die Restmolekeln (M-181) als Ionen der Masse 315 (R = R' = H) bzw. 343 (= 315 + 28; R bzw. R' = C₂H₅). Die Spektren der beiden Äthylphloroglucinkondensate sind, von geringen quantitativen Unterschieden abgesehen, identisch und unterscheiden sich von dem Spektrum des Phloroglucinkondensats im wesentlichen nur durch die Differenz von 28 (C₂H₄) im oberen Massenbereich. Hierdurch sind die Strukturen II bzw. IIa und IV bzw. IVa widerlegt. Unter den Peaks geringerer Intensität findet sich beim Phloroglucinkondensat ein Ion der Masse 287, beim Äthylphloroglucinkondensat statt dessen ein Ion der Masse 315 (= 287 + 28). Diese Massenzahlen entsprechen der Zusammensetzung eines Tetramethoxy-diphenylmethyl- bzw. eines Äthyltetramethoxy-diphenylmethyl-Ions, das aus Verbindung III bzw. IIIa durch Abspaltung von Trimethoxybenzyl und Kohlenmonoxyd entstehen kann. Dadurch sind auch die Strukturen V bzw. Va — die im Unterschied zu III und IIIa keine Diphenylmethangruppierung besitzen — ausgeschlossen.

Während der Kondensation von Phloroglucin mit (+)-Catechin und (+)-Epicatechin [bzw. (-)-Catechin und (-)-Epicatechin] existiert demnach offenbar ein identisches Zwischenprodukt I (bzw. dessen Antipode), welches rasch selektiv

zu Verbindung III kondensiert. Eine entsprechende Zwischenverbindung längerer Lebensdauer bei der Eigenkondensation von (+)-Catechin ist wahrscheinlich das von K. FREUDENBERG und J. M. ALONSO DE LAMA²) als Acetat charakterisierte Dimerisierungsprodukt. Wir stellten fest, daß hieraus in wäßriger Säure bereits bei Raumtemperatur u. a. zu einem großen Teil das Kondensationsdimer C₃₀H₂₆O₁₁ des (+)-Catechins gebildet wird, gleichzeitig aber auch (+)-Catechin selbst wieder freigelegt wird. Die freie Verbindung ist durch Säulenchromatographie mit Cellulose und Wasser von unverändertem (+)-Catechin (und Kondensationsprodukten) isolierbar.

Organisch-Chemisches Institut der Universität, Heidelberg

WALTER MAYER, FRANZ MERGER und GERHARD FRANK

Chemisches Staatsinstitut der Universität, Hamburg

KURT HEYNS und HANS-FRIEDRICH GRÜTZMÄCHER

Eingegangen am 16. Oktober 1962

*) Über Kondensationsreaktionen der Catechine. IV. Mitteilung. — ¹) MAYER, W., u. F. MERGER: a) Chem. and Ind. 1959, 485; — Liebigs Ann. Chem. 644, b) 70, c) 79 (1961). — ²) FREUDENBERG, K., u. J. M. ALONSO DE LAMA: Liebigs Ann. Chem. 612, 78 (1958).

Die Ultraschallwirkung auf osmotische Eigenschaften der Erythrozyten

Änderungen osmotischer Eigenschaften lebender Zellen nach Ultraschall sind noch nicht eindeutig erklärt. Bei den Erythrozyten fand BAUMGARTL¹) eine Erhöhung der osmotischen Resistenz; dagegen konnte VOKÁČ²) keine Änderung ihrer osmotischen Eigenschaften nach Beschallung feststellen. Wir verfolgten die Abhängigkeit der osmotischen Erythro-

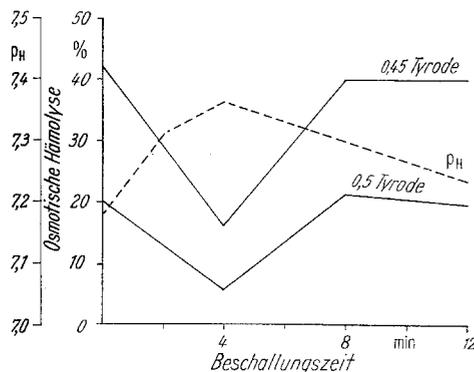


Fig. 1. Abhängigkeit der osmotischen Hämolyse sowie des pH-Wertes von der Beschallungszeit

zytenresistenz von der Beschallungszeit und deren Beziehungen zum pH-Wert des beschallten Blutes.

Die osmotische Resistenz wurde quantitativ nach der Zählungsmethode von SIMMEL in hypotonischen Tyrode-Lösungen festgestellt. Die aktuelle Reaktion des Blutes wurde vor und nach Beschallung mit Hilfe eines pH-Meters (Multoskop) vermittelt. Die Genauigkeit der Messung beträgt 0,05 pH. Ungerinnbares menschliches Blut wurde in Glasküvetten direkt auf dem adaptierten Schallkopf des Ultraschalltherapiegeräts TUR US-2 beschallt. Die Beschallungszeiten waren 2, 4, 8, 12 min. Die Frequenz der erzeugten Ultraschallschwingungen war 800 kHz, die benützte Intensität 1,5 W/cm².

Die Resultate zeigen, daß nach einer Beschallungszeit von 4 min die osmotische Resistenz der Erythrozyten deutlich erhöht wird. Zur größten Erhöhung kommt es in den auf 0,5 und 0,45 verdünnten Tyrode-Lösungen, was einer Konzentration von 0,45 und 0,405% NaCl-Lösungen entspricht. Die Unterschiede gegenüber unbeschallten Blutproben sind statistisch hoch bedeutsam ($P < 0,005$). Die untere Grenze der Resistenzbreite verschiebt sich bei dieser Beschallungszeit leicht zu niedrigeren Konzentrationen hin. Eine Herabsetzung der osmotischen Resistenz wurde nach Beschallung nicht beobachtet.

Interessante Resultate brachte die Verfolgung der aktuellen Reaktion des Blutes nach Beschallung. In Abhängigkeit von der Beschallungszeit steigt der pH-Wert des Blutes anfangs an, nach Erreichung eines Gipfels fällt er wieder langsam zu Ausgangswerten ab. Gegenüber den Angaben in der Literatur liegen unsere anfänglichen Meßwerte etwas tiefer. Das ist wahrscheinlich die Folge einer niedrigeren Temperatur (20° C), bei der unsere Messungen stattfanden.