konstant bleibt. Aus den beträchtlichen Differenzen beider Parametergruppen folgen erhebliche Unterschiede im Aufbau der Leuchtzentren beider Systeme [4]. Im Gegensatz zur Abbildung tritt im Ca-Phosphat eine starke Konzentrationslöschung auf, wie sie aus den großen z-Werten folgt. Auf die abweichende Struktur des Zentrums im Falle der Cd-Substitution weist bereits die auftretende Doppelbande hin.

Eingegangen am 25. April 1966

[1] KOELMANS, H., u. A. P. M. COX: J. Electrochem. Soc. **104**, 442 (1957). — [2] BUHROW, J.: Diss. Greifswald 1959. — [3] JOHNSON, P. D., u. F. E. WILLIAMS: J. Chem. Phys. **18**, 1477 (1950). — [4] WITZMANN, H., J. BUHROW u. W. MÖLLER: Naturwissenschaften **49**, 181 (1962).

Ionensubstitution in Verbindungen vom α-MnO_2 Strukturtyp

G. BAYER und W. HOFFMANN

Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

Kürzlich wurde über komplexe Alkali-Titanoxid-Verbindungen $A_x(B_yTi_{8-y})O_{16}$ berichtet, die im tetragonalen α-MnO_2-Strukturtyp kristallisieren [1a]. Danach ließen sich folgende Substitutionen für die A- und B-Kationen durchführen: $A = K^+$, Rb^+, Cs^+; $B = Mg^{2+}$, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}; Al^{3+}, Ti^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}. Die Alkaliionen sind in Strukturkanälen parallel zur c-Achse eingelagert, während die B-Kationen zusammen mit dem vierwertigen Titan die oktaedrischen Lücken des Sauerstoffgerüstes besetzen.

Tabelle. *Gitterkonstanten von Verbindungen vom α-MnO_2-Typ*

	a (Å)	c (Å)
$K_2Li_{0,67}Ti_{7,33}O_{16}$	$10{,}13_5$	$2{,}96_5$
$K_2Mg_{3,33}Sb_{4,67}O_{16}$	10,31	3,09
$K_2Co_{3,33}Sb_{4,67}O_{16}$	$10{,}30_5$	3,10
$K_2Ni_{3,33}Sb_{4,67}O_{16}$	10,30	3,07
$K_2Cu_{3,33}Sb_{4,67}O_{16}$	$10{,}29_5$	$3{,}09_5$
$K_2Zn_{3,33}Sb_{4,67}O_{16}$	10,35	3,10
$K_2Al_5Sb_3O_{16}$	$9{,}95_5$	2,94
$K_2Cr_5Sb_3O_{16}$	10,17	$3{,}01_5$
$K_2Mn_5Sb_3O_{16}$	10,24	3,11
$K_2Fe_5Sb_3O_{16}$	10,24	3,06
$K_2Ga_5Sb_3O_{16}$	$10{,}16_5$	3,01
$Rb_2Al_5Sb_3O_{16}$	10,03	2,94
$K_2In_2Sn_6O_{16}$ *	$10{,}59_5$	3,20

* Mit unreagiertem SnO_2 verunreinigt.

Neben diesen Kombinationen im Oktaedergerüst konnten jetzt noch weitere Elemente substituiert werden: Li^+ zusammen mit Ti^{4+}, In^{3+} mit Sn^{4+}, Mg^{2+} (und weitere) mit Sb^{5+}, Al^{3+} (und weitere) mit Sb^{5+}. Die durch Festkörperreaktionen bei 950 °C (20 Std) aus den Oxiden und Alkalinitraten synthetisierten Verbindungen sind im einzelnen in der Tabelle mit ihren Gitterkonstanten zusammengestellt.

Versuche, die 5wertigen Ionen V^{5+}, Nb^{5+} und Ta^{5+} sowie die 6wertigen Elemente Te^{6+} und W^{6+} zusammen mit entsprechenden niedrigerwertigen Kationen im Strukturgerüst zu substituieren, waren ohne Erfolg. Neben $K_2In_2Sn_6O_{16}$ konnten auch noch die entsprechenden Verbindungen mit Rb und Cs an Stelle des K hergestellt werden. Bei den antimonhaltigen Verbindungen war K durch Rb, aber nicht mehr durch Cs zu ersetzen. Ähnlich wie die früher beschriebenen komplexen Alkali-Titanoxide mit α-MnO_2-Struktur [1a] und mit Na_xTiO_2-Struktur [1b] sind auch die in der Tabelle zusammengestellten neuen Verbindungen nichtstöchiometrisch darstellbar.

Herrn Prof. Dr. LAVES danken wir für sein freundliches Interesse an diesen Untersuchungen, die von der Firma Owens-Illinois Inc., Toledo unterstützt wurden. Herrn HIRSIGER danken wir für die Herstellung der Proben.

Eingegangen am 20. Mai 1966

[1] BAYER, G., u. W. HOFFMANN: (a) Am. Mineralogist **51**, 511 (1966); (b) Z. Krist. **121**, 9 (1965).

Mischkristallbildung aus 4-Nitrobiphenyl und 4-Nitrosobiphenyl

GERHARD RENNER

Pharmakologisches Institut der Universität, München

Über Mischkristallbildung der Stoffpaare Nitrobenzol—Nitrosobenzol, p-Nitroanilin—p-Nitrosoanilin und einiger am Amin-Stickstoff alkylierter Derivate haben GRIMM, GÜNTHER und TITTUS [1] berichtet.

Daß auch die Nitro- und Nitrosoverbindungen des Biphenyls Mischkristalle bilden, ergab sich bei der Herstellung von 4-Nitrosobiphenyl aus 4-Nitrobiphenyl. Das durch Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid in wäßrigem Äthanol erhaltene 4-Hydroxylaminobiphenyl wurde ohne Abtrennung vom nicht reduzierten 4-Nitrobiphenyl mit Kaliumhexacyanoferrat-(III) zu 4-Nitrosobiphenyl oxydiert [2]. Aus der an einer Kieselgel-Säule vorgereinigten Lösung der Reaktionsprodukte in n-Hexan kristallisierten vor dem 4-Nitrosobiphenyl (gelbe Rauten) grüne Nadeln aus, die sich als Mischkristalle von 4-Nitrobiphenyl und monomerem 4-Nitrosobiphenyl erwiesen.

Die beiden Substanzen bildeten auch aus der Lösung in Äthanol an Stelle getrennter Kristalle einen gemeinsamen Kristall in Form feiner, grüner Nadeln. Diese Kristallform wird durch 4-Nitrobiphenyl bestimmt, das sich aus Äthanol in feinen, farblosen Nadeln abscheidet.

4-Nitrosobiphenyl kristallisiert in kleinen, gelben Rauten und liegt in festem Zustand dimer, in Lösung und Schmelze in monomerer, grüner Form vor.

Das dimere Nitrosobiphenyl wird weder in das Gitter des Nitrobiphenyls eingebaut, noch nimmt es die Nitroverbindung in sein eigenes Gitter auf. Dagegen wird die in Lösung vorliegende monomere Form in das Gitter der Nitroverbindung eingebaut und bedingt die grüne Farbe des Mischkristalls. Es liegt eine der Isodimorphie verwandte Beziehung vor. 4-Nitrosobiphenyl läßt sich diazotieren und durch Kuppeln mit α-Naphthyläthylendiamin, entsprechend der Bestimmungsmethode für Nitrosobenzol nach HERR und KIESE [3] in einen Farbstoff überführen, dessen Absorptionsmaximum bei 583nm liegt. Da 4-Nitrobiphenyl diese Farbreaktion nicht gibt, kann der Anteil von Nitrosobiphenyl im Mischkristall nach dieser Methode quantitativ ermittelt werden.

Eingegangen am 14. Mai 1966

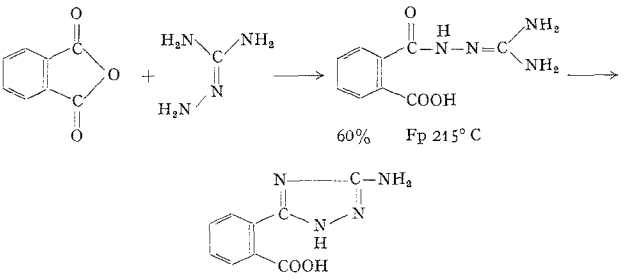
[1] GRIMM, H., M. GÜNTHER u. H. TITTUS: Z. physik. Chem. **14**, 169 (1931). — [2] JAGOW, R. v., M. KIESE u. G. RENNER: Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exptl. Pathol. u. Pharmakol. (1966) (in Vorbereitung). — [3] HERR, F., u. M. KIESE: Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exptl. Pathol. u. Pharmakol. **235**, 351 (1959).

Über einfache und gemischte thermostabile Polytriazole

W. RIED und R. GIESSE

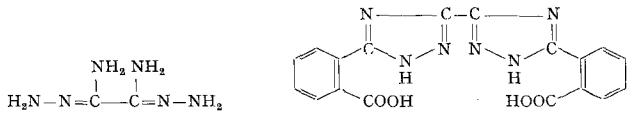
Institut für Organische Chemie der Universität, Frankfurt a. M.

Phthalsäureanhydrid gibt mit Aminoguanidin in Pyridin o-Phthalsäuremonoamino-guanidid, das bei etwa 180° C zum 5-Amino-3-(2-carboxy-phenyl)-1.2.4-triazol zyklisiert wird.



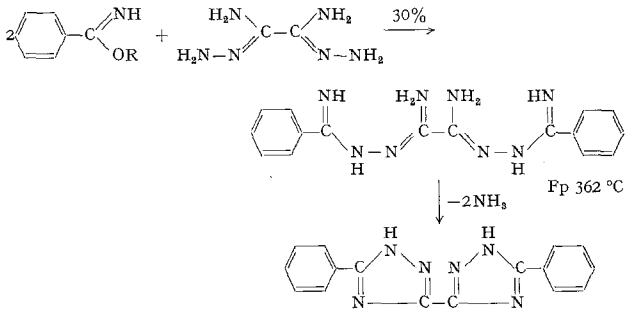
Dieses kann auch direkt bei längerem Kochen der beiden Komponenten in halbkonzentrierter Salzsäure als Hydrochlorid (Fp 248° C) in 30% Ausbeute erhalten werden.

Oxal-bis-amidrazon (I) (aus Oxaldiimidsäureester [1] mit Hydrazinhydrat) bildet mit 2 Phthalsäureanhydrid 5.5′-Bis-(2-carboxy-phenyl)-3.3′-bis-(1.2.4-triazolyl) (II).



I Fp 275 °C II 83%

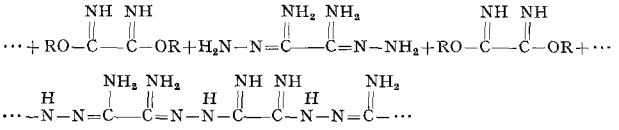
Benzimidsäureester geben mit Oxal-bis-amidrazon in einer „Pinner-Reaktion" über das Bis-(C-phenyl-dihydrazidin) das 5.5′-Bis-phenyl-3.3′-bis-(1.2.4-triazolyl) [2, 3].



Fp 362 °C

Zu hochschmelzenden Polymerprodukten gelangt man entsprechend bei Umsetzung von jeweils zwei bifunktionellen Komponenten:

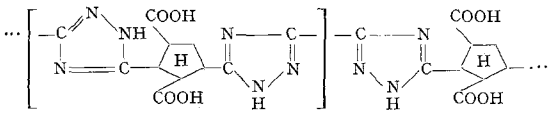
Oxal-bis-amidrazon und Oxal-bis-imidsäureester gab in siedendem Methanol (etwa 15 min) ein hellgelbes Pulver (Erweichungspunkt bei 400° C), ein Polyhydrazidin.



Bei entsprechendem mehrstündigem Erhitzen in Äthanol wird ein dunkelbraunes Pulver erhalten, das über 480° C langsam verkohlt. (Offenbar sind teilweise Ringschlüsse zu Triazolen eingetreten.)

Oxal-bis-amidrazon und Therephthal-bis-imidsäureester sowie Oxal-bis-imidsäureester und Therephthal-bis-amidrazon geben bei 4stündigem Kochen in Methanol ein über 350° C erweichendes schwachgelbes Pulver, das offenbar weitgehend aus Poly-(bis-phenyl-bis-triazolyl) besteht. 24stündiges Kochen von Pyromellithsäure-dianhydrid mit Oxal-bis-amidrazon in Pyridin gibt ein braunes Pulver, das ab 400° C erweicht. Es ist gut löslich in heißem Dimethylformamid und in 2 nNaOH, teilweise in 2 nHCl. Die Analyse spricht für ein kettenförmiges Polyaddukt.

Wird unter den gleichen Bedingungen Cyclopentano-tetracarbonsäuredianhydrid mit Oxal-bis-amidrazon umgesetzt, so erhält man ein Produkt, das über 320° C langsam erweicht, in heißem DMF gut, in 2 nNaOH und 2 nHCl teilweise löslich ist. Es dürfte sein:



Bei längerem Erhitzen dürften fast alle Produkte mit offenen Kettenbezirken neben geringer Zersetzung unter Wasser- bzw. Ammoniakabspaltung Zyklisierung erleiden.

Eingegangen am 12. Mai 1966

* Diplomarbeit R. Giesse, Univ. Frankfurt a. M. 1965.

[1] Behun, J. D.: Wyanathe Chemicals Corp., U.S.A.-Patent Office 3112334 (Beispiel II). — [2] Dedichen, Gr.: Chem. Abstr. **31**, 4985 (1937); Avhandl. Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat. Naturv. Kl. **1936**, Nr. 5, S. 42; Chem. Ztrbl. **1937** I, 88. — [3] Weidinger, H., u. J. Kranz: Chem. Ber. **96**, 1064 (1963).

A Reparative Synthesis of DNA after X-Irradiation

L. A. Smets and H. Dewaide

Laboratory of Chemical Cytology, University of Nijmegen, (The Netherlands)

To study DNA neosynthesis after ionizing radiation mammalian cells *in vitro* were irradiated in the DNA synthetic part (= *S*-phase) of their mitotic cycle and collected in mitosis afterwards.

Monolayer cultures of bovine liver cells were used [1]. After 5 days of subculturing in petri dishes, cells were synchronized with 5 mM thymidine for 24 hours [2], followed by a recovery period of 2 hours in normal medium. At that time, part of them were irradiated and together with controls cultivated in the presence of colchicine (0.004%) and ^{32}P (0.1 μC per ml) for again 24 hours. The X-ray dose to the cells was 400 roentgen (50 kVp, 30 mA) delivered in 1 minute. ^{32}P as inorganic phosphate was chosen for labeling because pool effects and exhaustion of substrate were excluded by the high concentration of inorganic phosphate in the medium (0.95 mM) [3]. Radioautography after treatment with tritiated thymidine revealed that at the moment of irradiation 77% of the cells were synthesizing DNA, whereas no mitotic figures were observed at that time. 24 hours after irradiation, mitotic cells were collected from the dishes by gently pipetting 0.9% NaCl over the monolayers after removal of the medium [4]. The resulting suspensions consisted almost completely (96—98%) of mitotic cells. In these suspensions determinations were made of the per cell content of DNA and of its specific radioactivity according to methods described elsewhere [3] and particularly planned to avoid any "non-DNA" radioactivity in the extracts.

Results of some experiments are summarized in the table.

Table. *Per cell amount and specific radioactivity of DNA in mitotic cells irradiated (= 400 r) in S phase and collected selectively after 24 hours incubation in medium with colchicine and ^{32}P.*

	Control	400 r	Diff.[a]
DNA per cell in 10^{-12} g	19.6 ± 0.15[b]	19.7 ± 0.12[b]	—
Counts p.m./mg DNA I	7.331[c]	10.425	142%
II	7.040	9.480	135%
III	7.475	9.100	122%
IV	7.025	10.752	153%
		average	138%

a Difference in % of control. — b Average from 15 determinations ± standard error. — c Averages of duplicate determinations in 4 experiments.

It can be seen from the table that irradiated cells attain the same mitotic content of DNA as do controls. However, the specific activity of this DNA is distinctly higher in irradiated cells, suggesting increased amounts of neosynthesized DNA. We think this discrepancy can only be explained by assuming a reparative synthesis of DNA after irradiation during which irradiated parts of the molecules are replaced by nascent and thus radioactive DNA.

In slime molds, McGrath et al. [5] also noted increased specific activities of DNA after irradiation using tritiated thymidine. However, these authors were not able to exclude the occurrence of pool effects, but — as an alternative explanation — assumed reparative synthesis too. Obviously, we measured only a replacement of preexisting DNA by newly synthesized molecules and did not detect a true repair. However, in view of the many reports correlating decrease of radiation damage with the DNA synthetic part of the mitotic cycle [6, 7], we believe that our findings are somehow related to repair processes occurring in damaged DNA of irradiated cells.

Eingegangen am 23. April 1966

[1] Pieck, A., and Ch. M. A. Kuyper: Experientia **17**, 115 (1961). — [2] Bootsma, D., L. Budke, and O. Vos: Exptl. Cell Research **33**, 301 (1964). — [3] Smets, L. A.: Thesis, Nijmegen (1965). — [4] Terasima, T., and L. J. Tolmach: Exptl. Cell Research **30**, 344 (1963). — [5] McGrath, R. A., R. W. Williams, and R. B. Setlow: Int. J. Rad. Biol. **8**, 373 (1964). — [6] Terasima, T., and L. J. Tolmach: Biophys. J. **3**, 11 (1963). — [7] Sinclair, W. K., and R. A. Morton: Nature **203**, 247 (1964).