

## Ergebnisse und Diskussion.

Es konnten die folgenden Effekte beobachtet werden: Diallyldisulfid zeigte bei 4stündiger Behandlung in  $10^{-3}$ -mol. Konzentration Hemmungen des Spindelmechanismus in den Mitosen des Wurzelmeristems von *Allium cepa*. Diese Effekte unterschieden sich aber von den bei Behandlung mit Zwiebelextrakten beobachteten Spindelhemmungen in morphologischer Hinsicht, da sie das typische Bild der sogenannten c-Mitose boten (Abb. 1). Nach 24stündiger Behandlung mit derselben Konzentration waren die Wurzeln abgestorben. Bei  $10^{-4}$ -mol. Konzentration des Wirkstoffes fanden sich 2 bis 5% Chromosomenfragmentationen in den Mitosen, während die niedrigste untersuchte Konzentration ( $10^{-5}$ -mol.) eine weitaus stärkere gleichartige Wirkung erzielte; bis zu 18% der Anaphasen zeigten Chromosomenfragmente, wobei hier in gleicher Weise wie beim Zwiebelextrakt ein hoher Prozentsatz die Erscheinung symmetrisch an beiden Tochterchromatiden aufwies (Abb. 2).

Beim Diallylmonosulfid konnten wir bei Einwirkung der gleichen Konzentrationen nur in vereinzelt Fällen Fragmentationen beobachten.

Die Wirkung des Diallyldisulfids im *Allium*-Test erscheint uns im Hinblick auf die sehr ähnlichen Effekte der Extrakte aus Speisezwiebeln<sup>1</sup> von besonderem Interesse, wenngleich wir betonen müssen, daß bisher noch kein schlüssiger Grund zur Annahme vorliegt, daß die durch die Extrakte bewirkten Effekte allein oder auch nur zu einem Teil auf das Vorkommen von Diallyldisulfid in diesen Auszügen zurückzuführen sind. Versuche zur Klärung dieser Frage sowie solche über etwaige gleichartige Wirkungen anderer Bestandteile der Lauchöle und anderer Dialkyldisulfide sind im Gange.

Über  $\gamma,\gamma'$ -Dichlordipropyläther.

Physikalische Konstanten und Entmischungspunkte mit Kohlenwasserstoffen und Alkoholen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Tschamler und H. Krischaj.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 10. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

In der homologen Reihe der *symmetrischen*, endständig chlorierten Äther wurden von den beiden ersten Gliedern [ $\alpha,\alpha'$ -Dichlordimethyläther<sup>1</sup> (*M*-Chlorex), bzw.  $\beta,\beta'$ -Dichlordiäthyläther<sup>1</sup> (Chlorex)] sowohl

<sup>1</sup> H. Tschamler und H. Krischaj, Mh. Chem. 81, 612 (1950).

die physikalischen Konstanten bzw. molaren Größen, als auch das Mischungsverhalten mit Kw. und Alkoholen eingehend untersucht, wobei die durchwegs wesentlich bessere Mischbarkeit von *M*-Chlorex mit obigen Substanzgruppen besonders bemerkenswert war. Es war daher von Interesse, analoge Messungen mit  $\gamma, \gamma'$ -Dichlordipropyläther (kurz: *P*-Chlorex) auszuführen.

*P*-Chlorex, ein Produkt des Eastman-Kodak Research Lab., wurde im Stickstoffstrom im Vakuum fraktioniert destilliert. Die Hauptfraktion ist eine farblose Flüssigkeit, deren physikalische Konstanten in Tabelle 1 wiedergegeben sind. Der Erstarrungspunkt konnte nicht bestimmt werden; bis  $-80^\circ\text{C}$  ist *P*-Chlorex flüssig und erstarrt dann glasartig.

Tabelle 1. Physikalische Konstanten und molare Größen von *P*-Chlorex.

|  |               |
|--|---------------|
| Kp.  | 90,5° C/11 mm |
| $d_{20}^{20}$ .....                          | 1,1349        |
| $d_{25}^{25}$ .....                          | 1,1302        |
| $V^{20}$ .....                               | 150,69 ccm    |
| $V^{25}$ .....                               | 151,3 „       |
| $n_D^{20}$ .....                             | 1,45182       |
| $R_D^{20}$ .....                             | 40,80 ccm     |
| $\gamma^{25}$ .....                          | 34,20 dyn/cm  |
| $E$ .....                                    | 971,1 erg     |
| $\eta^{25}$ .....                            | 2,303 cP.     |
| $\epsilon^{20} (\lambda = 300 \text{ m})$ .. | 10,10         |
| $P$ .....                                    | 113,79 ccm    |

Tabelle 2. Die Entmischungspunkte (50:50 Vol.-%) von *P*-Chlorex mit Kohlenwasserstoffen und Alkoholen.

|                       | Entmischungspunkte ( $^\circ\text{C}$ ) |
|-----------------------|---|
| n-Heptan .....        | — 61,6                                  |
| n-Oktan .....         | — 56,4                                  |
| n-Nonan .....         | — 52,4                                  |
| i-Oktan .....         | — 63,8                                  |
| $\alpha$ -Nonen ..... | keine Entm.                             |
| Cyclohexan .....      | — 41,0                                  |
| Methylcyclohexan...   | — 92,5                                  |
| n-Propanol .....      | — 90,5                                  |
| n-Butanol .....       | — 85,0                                  |
| n-Pentanol .....      | — 71,0                                  |
| i-Propanol .....      | — 59,4                                  |
| i-Butanol .....       | — 62,0                                  |

An diesen Ergebnissen scheinen beim Vergleich mit den Homologen *M*-Chlorex und Chlorex (vgl. hierzu Tabelle 1 in<sup>1</sup>) folgende Punkte bemerkenswert:

1. Das Ansteigen der Oberflächenspannung von *M*-Chlorex zu Chlorex von 33,05 dyn/cm auf 37,21 dyn/cm und das folgende Absinken des  $\gamma$ -Wertes auf 34,20 dyn/cm bei *P*-Chlorex; während der Unterschied in der molekularen Oberflächenspannung  $E (= \gamma \cdot V^{2/3})$  zwischen *M*-Chlorex und Chlorex 247,8 erg beträgt, ist der Unterschied in  $E$  zwischen Chlorex und *P*-Chlorex nur 76,9 erg;

2. die starke Zunahme der DK von *M*-Chlorex zu Chlorex von 3,51 auf 20,47 und die folgende Abnahme auf 10,70 bei *P*-Chlorex; die Mol-

polarisation  $P$  steigt von  $M$ -Chlorex zu Chlorex um 62,64 ccm, von Chlorex zu  $P$ -Chlorex aber nur um 11,75 ccm.

Eine Erklärung für diese Besonderheiten, insbesondere die des dielektrischen Verhaltens, soll in einer eigenen Arbeit versucht werden.

Als Maß für die Mischbarkeit von  $P$ -Chlorex mit Kw. und Alkoholen wurden die Lagen der „ $P$ -Chlorex-Punkte“ (Entmischungspunkte bei 50 : 50 Vol.-%) bestimmt (Tabelle 2).

Vergleicht man die Ergebnisse der Tabelle 2 mit denen der Tabelle 2 in<sup>1</sup>, so findet man, daß sich  $P$ -Chlorex mit den angeführten Substanzen in flüssiger Phase durchwegs *viel* besser mischt als Chlorex, ja fast mit allen Stoffen auch besser als mit  $M$ -Chlorex. Bemerkenswert ist, daß beim Übergang n-Heptan zu n-Nonan in gleicher Weise bei  $M$ -Chlorex, Chlorex und  $P$ -Chlorex sich die Mischungstendenz *verringert*, obgleich sich die Zahl der  $\text{CH}_2$ -Gruppen von  $M$ -Chlorex zu  $P$ -Chlorex immerhin verdreifacht. Weiters kann festgestellt werden, daß  $P$ -Chlorex mit Methylcyclohexan wesentlich besser mischbar ist als mit Cyclohexan, analog wie  $M$ -Chlorex, hingegen entgegengesetzt dem Verhalten von Chlorex.

Die sprunghafte Änderung der Mischbarkeit der ersten drei Glieder dieser homologen Reihe mit Kohlenwasserstoffen und Alkoholen könnte entweder auf eine Alternanzerscheinung innerhalb der homologen Reihe oder auf eine Sonderstellung von Chlorex, unter Umständen bedingt durch eine besondere, aus der Reihe fallende Molekülgestalt, zurückgehen. Zur Klärung dieser Frage sind gleichartige Versuche mit  $\delta, \delta'$ -Dichlordibutyläther im Gange.

## Peroxydzersetzung und Polymerisationsanregung: p-Nitrobenzoylperoxyd.

(Kurze Mitteilung.)

Von

**J. W. Breitenbach.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 12. Mai 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Juni 1951.)

Im Gegensatz zu den anderen bisher untersuchten kernsubstituierten Benzoylperoxyden geben solche, die im Kern eine oder mehrere Nitrogruppen tragen, keine oder nur eine sehr geringe Beschleunigung der Polymerisation des Styrols<sup>1</sup>. Nach der Meinung einiger Autoren sind sie sogar sehr wirksame Polymerisationsverzögerer<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Vgl. J. W. Breitenbach und W. Schulz, Mh. Chem. **80**, 463 (1949).

<sup>2</sup> Vgl. C. C. Price, R. W. Kell und E. Krebs, J. Amer. chem. Soc. **64**, 1103 (1942).