

Die Polymerisation von N-Carboxyaminosäureanhydriden (im speziellen Fall Anhydrid der γ -Benzyl-L-glutaminsäure) mit verschiedenen Startern (Hexylamin, Natriumhydroxyd und Natrium-methylalkoholat) wurde untersucht. Die Polymerisation mit Hexylamin liefert ein hochmolekulares Polymeres (α -Form) und ein niedermolekulares (β -Form). Die beiden Formen können voneinander getrennt werden und zeigen charakteristische Unterschiede, speziell im Infrarotspektrum: α -Form C=O-Absorption bei 1655 cm^{-1} (intramolekulare H-Bindungen), β -Form C=O-Absorption bei 1630 cm^{-1} (intermolekulare H-Bindungen). Die Polymerisation mit Natriummethylalkoholat liefert nur die hochmolekulare α -Form.

C. O. BECKMAN, New York: *Die Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentation und Diffusion.*

Es wurden Lösungen des Polyelektrolyten Carboxymethylcellulose untersucht. Drei Polymere wurden verwendet, deren Glucose-Carboxymethyl-Verhältnis 1,72, 7,52 und 36 betrug. Die Diffusionskonstanten dieser Polymeren in Wasser zeigen ein Maximum bei einer kritischen Konzentration, welches bei nicht-ionisierten Polymeren nicht auftritt. Die Ursache dieser Erscheinung ist die Auffaltung der Polyelektrolyt-Molekeln bei zunehmender Verdünnung und die dadurch bedingte Zunahme der Viscosität. Ähnliche Verhältnisse ergeben sich bei der Sedimentation.

G. OSTER, New York: *Organisation in Biokolloiden.*

Elektronenmikroskopie und Kleinwinkelstreuung ergaben Strukturregelmäßigkeiten mit Periodenlängen von etwa 100 \AA in biologischen Systemen. Diese Regelmäßigkeiten wurden z. B. an Tabakmosaikvirus beobachtet und auch in Tabakmosaikvirus-Lösungen (Lichtbeugungsmethode.) An Desoxyribonucleinsäure-Lösungen wurden ähnliche Strukturen durch Kleinwinkelstreuung nachgewiesen. Die charakteristische Periodenlänge ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel der Konzentration. Es wird vorgeschlagen die Strukturregelmäßigkeiten in vivo sowohl als in vitro durch elektrostatische Abstoßung und überlappende Ionenwolken zu erklären. [VB 773]

GDCh-Ortsverband Ludwigshafen-Mannheim und Wuppertal-Elberfeld

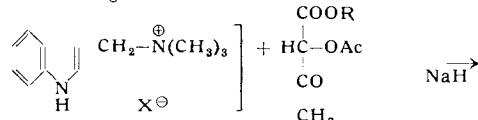
am 7. bzw. 14. März 1956

J. THESING, Darmstadt: *Alkylierungen mit Aminen und Ammoniumsalzen (Neue Synthesen mit Mannich-Basen).*

Die heterolytische Aufspaltung der kaum polaren CN-Bindung eines Amins unter Ausbildung eines alkylierenden Bruchstücks lässt sich wie folgt erleichtern:

1.) durch Ammoniumsalzbildung; 2.) Anbau elektronenanziehender Substituenten an den Stickstoff, welche die benachbarten NC-Bindungen zusätzlich polarisieren; 3.) Mesomeriestabilisierung der bei der Spaltung entstehenden Bruchstücke, und zwar sowohl des kationoiden (Carbenium-Ion)¹⁾ als auch des anionoiden Bruchstücks; 4.) Einbau der CN-Bindung in einen gespannten Ring (z. B. Dreiring).

Neue Alkylierungsreaktionen von nucleophilen Agentien mit Mannich-Basen und ihren quartären Salzen wurden besprochen^{2).} Der Bakterienwuchsstoff β -Indolyl-milchsäure wurde mit G. Riedel in guter Ausbeute gewonnen:

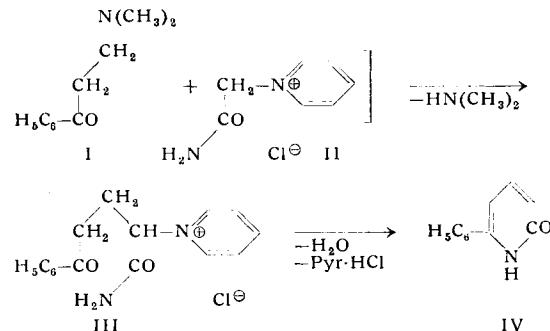


¹⁾ Vgl. H. Hellmann, diese Ztschr. 65, 473 [1953].

²⁾ Bisher nur z. Tl. veröffentlicht; vgl. J. Thesing u. Mitarb., Chem. Ber. 87, 507, 692, 901, 1084 [1954]; 88, 1027, 1295 [1955]; 89, im Druck.



Mannich-Basen und ihre quartären Salze sind schon unter mildesten Bedingungen zur Alkylierung von N-Acalkyl-pyridinium-Salzen befähigt; z. B. erhält man nach Versuchen mit A. Müller aus ω -Dimethylamino-propiophenon (I) und N-Acetamido-pyridinium-chlorid (II) das Salz III, das beim Erhitzen über den Fp Wasser und Pyridin-hydrochlorid zum 6-Phenyl-pyridon-(2) (IV) abspaltet.



Diese neuartige α -Pyridon-Synthese ließ sich auch auf andere Mannich-Basen aus Ketonen übertragen. [VB 774]

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

am 21. Januar 1956

G. SCHETTY, Basel: *Zusammenhänge zwischen Konstitution von Chrom-Komplexfarbstoffen und Ziehvermögen auf Wolle.*

Chrom-Komplexe von Sulfonsäuregruppen-haltigen Monoazofarbstoffen sind seit 1919 als Neolan- bzw. Palatinecht-Farbstoffe im Handel. Sie enthalten pro Farbstoff-Moleköl 1 Atom Chrom („1:1-Komplexe“) und müssen aus stark saurem Bade gefärbt werden. In schwach saurem oder neutralem Bade ziehen sie schlecht auf Wolle und ergeben schipprige (faserunegale, selektive) Färbungen. Obwohl eine gewisse Parallele zwischen Neutralziehgeschwindigkeit, Molekölgröße und unselektivem Färbevermögen besteht, wird das schipprig Färben beim Vergrößern der „1:1-Komplexmoleküle“ nicht behoben. „1:1-Komplexe“, deren Sulfonsäure-Gruppen in o- oder peri-Stellung zu einer metallisierten Oxy-Gruppe stehen, egalisieren und ziehen besser. Hier wird die Sulfonsäure-Gruppe durch Chelation weniger hydrophil. Als hydrophile Zentren wirken: Elektronenacceptoren, z. B. Metalle, zu Brückenbildung befähigte Wasserstoff-Atome (Bindung mit dem Wasser-Sauerstoff) und Elektronendonatoren, z. B. Sauerstoff in Sulfonyl-Resten (Bindung mit einem Wasser-Wasserstoffatom). Somit sind in den Sulfonsäuregruppen-haltigen „1:1-Komplexen“ das koordinativ ungesättigte Metall-Atom und die Sulfonsäure-Gruppen die wesentlichen Hydrationszentren, welche den besonderen färberischen Charakter dieser Farbstoffklasse bestimmen. In Monoazofarbstoffen, die über die Azo-Gruppe diecyclisch metallisierbar sind, also auf zwei Farbstoffmolekülen ein Chrom-Atom enthalten, ist das Metall-Atom koordinativ abgesättigt. Werden die Sulfonsäure-Gruppen eliminiert, so entstehen einbasische Säuren, die im Prinzip unselektiv färbende, neutralziehende Wollfarbstoffe sind, die jedoch, um genügend wasserlöslich zu werden, noch spezifische nicht-ionogene hydrophile Gruppen, wie Alkylsulfon- und Sulfamid-Gruppen benötigen. An Halbfärbezeiten wurde die Abhängigkeit der Neutralziehgeschwindigkeit und der Naßechtheit von der Molekulargröße und von der Natur und Stellung der Substituenten besprochen und gezeigt, wie die Ziehgeschwindigkeit auch mit der Länge des innerhalb des Farbstoffs bestehenden Resonanzsystems zusammenhängt. [VB 769]