

entsteht bei dieser Reaktion Imidazol, das auf Grund seiner sehr guten Wasserlöslichkeit leicht abgetrennt und erneut zur Darstellung von I verwendet werden kann. In manchen Fällen ist es vorteilhafter, die Carbonsäure zunächst allein mit oder ohne Lösungsmittel mit I zu dem betreffenden Imidazolid umzusetzen und zu dem Reaktionsgemisch erst nach Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung den gewünschten Alkohol hinzuzugeben. Die Ester-Ausbeuten liegen zwischen 70 und 90 %. Auch Ester säureempfindlicher Carbonsäuren und Alkohole, die mit den üblichen Veresterungsverfahren nicht hergestellt werden können, lassen sich mit dieser neuen Veresterungsmethode in guten Ausbeuten erhalten.

Beispiele: Zimtsäure-äthylester: 2,96 g Zimtsäure in 25 ml trock. Tetrahydrofuran werden bei Zimmertemperatur mit 3,24 g Carbonyl-di-imidazol versetzt. Nach Beendigung der CO<sub>2</sub>-Entwicklung wird nach Zusatz von 5 ml Äthanol noch <sup>1</sup>/<sub>2</sub> h unter Rückfluß erwärmt. Der nach dem Abdampfen des Tetrahydrofurans und des überschüssigen Äthanol erhaltenen Rückstand wird in 100 ml Äther

aufgenommen und 3 mal mit 50 ml H<sub>2</sub>O extrahiert. Aus der getrockneten ätherischen Lösung isoliert man durch Destillation Zimtsäure-äthylester (Kp<sub>17</sub>, 145–7° C) in 80 % Ausbeute.

Benzoessäure-äthylester: 2,44 g Benzoessäure werden in 10 ml Äthanol und 30 ml trock. Tetrahydrofuran gelöst und bei Zimmertemperatur mit 3,24 g Carbonyl-di-imidazol versetzt. Nach einstündigem Erwärmen wird entsprechend Benzoessäure-äthylester in 75–85 % Ausbeute erhalten.

Benzoessäure-phenylester: Zu 2,44 g Benzoessäure in 30 ml trock. Tetrahydrofuran werden bei Zimmertemperatur 3,24 g Carbonyl-di-imidazol gegeben. Nach beendeter CO<sub>2</sub>-Entwicklung wird 1,88 g Phenol zugesetzt und noch 1 h unter Rückfluß erwärmt. Nach Abdampfen des Tetrahydrofurans und Waschen mit Wasser hinterbleibt nahezu reiner Benzoessäure-phenylester vom Fp 70° C. Ausbeute 85 %.

Eingegangen am 19. Februar 1959 [Z 744]

<sup>1</sup>) H. A. Staab, diese Ztschr. 68, 754 [1956]; DBP. 1033210 vom 6. 12. 1956 (Erf. H. A. Staab); H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. 609, 75 [1957]; siehe auch Vortrag H. A. Staab, GDCh-Ortsverband Frankfurt/M. am 18. 12. 1958, diese Ztschr. 77, 164 [1959]; G. W. Anderson u. R. Paul, J. Amer. chem. Soc. 80, 4423 [1958].

## Versammlungsberichte

### Erweitertes Makromolekulares Kolloquium

5. bis 7. März 1959 in Freiburg/Brsgr.

M. WEIL, P. CALLOT und A. BANDERET, Mühlhausen/Frankr.: Höhere n-Paraffine als Modellsustanzen für Makromoleküle. Thermodynamische Messungen.

Als einfaches Modellbeispiel wurde das System n-Paraffin/Benzol untersucht. Dazu wurde die schon von Signer<sup>1</sup>) im makromolekularen Gebiet eingeführte Isotherm-Destillation verfeinert.

Ein Röhren in Form einer Hautel enthält in der einen Kugel eine benzolische Azobenzol-Lösung (Mol.-Gew. = 162) bestimmter Konzentration c, in der anderen eine benzolische n-Paraffin-Lösung (Mol.-Gew. = M) der Konzentration γ. Das Röhren wird auf einem Waagebalken befestigt, und es ist dann leicht zu verfolgen ob das Benzol nach der Azobenzol- oder nach der n-Paraffin-Lösung überdestilliert.

Durch Variieren von γ läßt sich durch Interpolation die Konzentration γ<sub>0</sub> bestimmen, bei der keine Destillation mehr stattfindet.

Experimentell liegt die Hauptschwierigkeit im Erzeugen eines Temperaturgradienten im Waagekasten, der null oder mindestens konstant sein muß.

$$\text{Dann gilt} \quad \frac{c}{162} + A_2 c^2 = \frac{\gamma_0}{M} + A_{2n} \gamma_0^2$$

A<sub>2</sub> ist auf Grund kryoskopischer Messungen bekannt. Somit lassen sich sowohl M wie A<sub>2n</sub> bestimmen.

Wir haben auch dieselbe Probe P III Polystyrol, über welche Meyerhoff<sup>2</sup>) ausführlich berichtete, untersucht und fanden

$$M = 5440 \quad A_{2n} = 1,6 \cdot 10^{-3}$$

(nach Meyerhoff ebulliom. 4000/5000, osmot. bestenfalls 7000)

Andererseits wurden die A<sub>2n</sub>-Koeffizienten für eine Anzahl von n-Paraffinen und einige Derivate bestimmt<sup>3</sup>).

Substanz	A <sub>2n</sub>	A <sub>2n</sub> · M <sup>2</sup>	A <sub>deriv.</sub> – A <sub>grund.</sub>
n-C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> .....	–0,33	–1,71 · 10 <sup>6</sup>	
n-C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> .....	–0,36	–2,32 · 10 <sup>6</sup>	
n-C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> .....	–0,18	–1,28 · 10 <sup>6</sup>	
n-C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> .....	–0,25	–2,85 · 10 <sup>6</sup>	
n-C <sub>35</sub> H <sub>72</sub> .....	–0,06	–1,57 · 10 <sup>6</sup>	
n-Δ(17/18)C <sub>35</sub> H <sub>70</sub> .....	–0,10		–0,04
n-2 Δ(9/10; 26/27)C <sub>35</sub> H <sub>68</sub> .....	–0,14		2 · (–0,04)
18-Phenyl n-C <sub>35</sub> H <sub>71</sub> .....	–0,06		0
18 Cl n-C <sub>35</sub> H <sub>71</sub> .....	–0,07		–0,01

Da Benzol ein schlechtes Lösungsmittel ist, fallen alle A<sub>2n</sub> stark negativ aus, was teilweise auf eine hohe positive Verdünnungswärme zurückzuführen ist.

C. BEERMANN, Frankfurt/M.-Höchst: Metallorganische Titanverbindungen als Polymerisationskatalysatoren.

Aus Mischungen von Titan-tetrachlorid mit Aluminiumalkylen, wie sie als Katalysatoren für die Polymerisation von α-Olefinen nach K. Ziegler Verwendung finden, lassen sich Alkyl-titanhalogenide RTiCl<sub>3</sub> und R<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> isolieren. Als stabilster Stoff dieser

<sup>1</sup>) R. Signer, Liebigs Ann. Chem. 478, 246 [1930].

<sup>2</sup>) G. Meyerhoff, Z. Elektrochem. 67, 325 [1957].

<sup>3</sup>) A. Lienhart, M. Widemann u. A. Banderet, J. Polym. Sci. 23, 9 [1957].

Verbindungsklasse bildet sich das Methyl-titan-trichlorid (dunkelviolette Kristalle, Fp 28,5° C) z. B. nach



CH<sub>3</sub>TiCl<sub>3</sub> kann aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden, wenn man CH<sub>3</sub>AlCl<sub>2</sub> durch Zusatz von Komplexbildnern (NaCl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) schwerflüchtig macht. Die Alkyl-titan-trihalogenide zerfallen in Paraffin-Kohlenwasserstoffen langsam unter Bildung von TiCl<sub>3</sub>, <sup>1</sup>/<sub>2</sub> Mol RH und Polymeren. Ausgeschiedenes TiCl<sub>3</sub> katalysiert die Zersetzung. Ebenso wirken aluminium-organische Verbindungen, BF<sub>3</sub> (unter gleichzeitigem F-Alkyl-Austausch) und Licht beschleunigend.

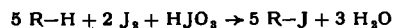
Auch die reinen aluminium-freien Verbindungen sind in Gegenwart ihrer Zersetzungsprodukte TiCl<sub>3</sub> bzw. TiCl<sub>2</sub> wirksame Polymerisationskatalysatoren. Durch Zersetzung von Polymerisationsansätzen mit D<sub>2</sub>O werden deuterium-haltige Kohlenwasserstoffe erhalten, die nach



aus Organo-titan-Verbindungen mit hochmolekularem Alkylrest entstanden sein müssen. Daraus folgt, daß das Monomere zwischen die C–Ti-Bindung des an seinem Zersetzungsprodukt adsorbierten Alkyl-titanchlorides eingelagert wird. Der Doppelbindungsgehalt des Polymerisats wird durch Übertragungsreaktionen mit dem Monomeren erklärt. Das Katalysatorsystem RTiCl<sub>3</sub> + TiCl<sub>3</sub> polymerisiert Äthylen zu Produkten der reduzierten Viscosität 0,4–1, während das System R<sub>n</sub>AlCl<sub>3–n</sub> (n = 1–3) + TiCl<sub>3</sub> extrem hochviscose Polymerisate liefert.

D. BRAUN, Mainz: Darstellung und Reaktionen von Poly-p-lithiumstyrol.

Durch Jodierung von Polystyrol mit Jod und Jodsäure in Nitrobenzol nach



ist es möglich, polymere Jodstyrole zu erhalten, in denen das Jod ausschließlich in p-Stellung am aromatischen Kern sitzt, wie aus UV- und IR-Untersuchungen folgt. Das Polymere enthält ca. 50 % Jod gegenüber theoretisch 55,2 % bei Monosubstitution jedes Phenyl-Restes, so daß im Durchschnitt etwa 90 % aller Polystyrol-Grundbausteine jodiert worden sind.

Dieses Poly-p-jodstyrol kann durch Umsetzung mit Butyllithium in benzolischer Lösung in der p-Stellung praktisch quantitativ metalliert werden. Die erhaltene makromolekulare metallorganische Verbindung ist sehr reaktionsfähig und kann ähnlich wie niedermolekulare lithium-organische Verbindungen mit vielen Stoffen umgesetzt werden. Dadurch sind zahlreiche Derivate des Polystyrols zugänglich, die aus den entspr. Monomeren schlecht oder gar nicht erhalten werden können. Einige Beispiele dafür werden gegeben.

Die Hydrolyse des Poly-p-lithiumstyrols führt wieder zu Polystyrol. Die viscosimetrische Verfolgung der einzelnen Stufen der Reaktionsfolge Polystyrol → Poly-p-jodstyrol → Poly-p-lithiumstyrol → Polystyrol ergibt, daß bei der Jodierung nur bei den hochmolekularen Ausgangspolystyrolen ein gewisser Abbau eintritt; bei weniger hochmolekularen Polystyrolen liegt dagegen eine echt polymeranaloge Reaktion vor.

H. J. CANTOW, Marl: *Molekulargewichtsverteilung und Verzweigung in Tieftemperatur-Buna.*

Tieftemperatur-Buna wurde in Fraktionen zerlegt. Die Heterogenität deren chemischer Zusammensetzung erwies sich als gering, wie dies bei einem annähernd idealen Kopolymerisat mit nicht sehr voneinander verschiedenen Mischpolymerisationsparametern zu erwarten ist. In der Mischung von 60% Cyclohexan mit 40% n-Heptanol bei 23°C wurde ein pseudoideales Lösungsmittel gefunden, in dem die Lichtstreuung auch bei verzweigten und in der chemischen Zusammensetzung etwas differierenden Fraktionen praktisch unabhängig von der Meßkonzentration ist. Auch der Einfluß des excluded volume auf die Knäuelkonfiguration verschwindet.

Aus Streulicht-Molekulargewichten und Viscositätszahlen wurden die Molekulargewichtsverteilung und die Viscositäts-Molekulargewichtsbeziehung ermittelt. Der Verzweigungsgrad von Fraktionen wurde aus den Abweichungen der optisch bestimmten Knäueldimensionen und Viscositätszahlen von den für lineare Moleküle gültigen berechnet. Es ergab sich gute Übereinstimmung zwischen den Methoden. Auf 1000 Monomereinheiten hat Tieftemperatur-Buna weniger als eine Verzweigung. Als ungeeignet zur Bestimmung der Molekülverzweigung erwiesen sich bisher der 2. Virialkoeffizient des osmotischen Druckes und die Huggins-Konstante der Viscosität.

H. DEUEL, Zürich: *Polysaccharide im Boden.*

Über den Gehalt an Kohlehydraten in der organischen Substanz des Bodens liegen keine einwandfreien Bestimmungen vor. Die meisten Angaben der Literatur sind viel zu hoch, weil fälschlicherweise der Gehalt an decarboxylierbaren und reduzierenden Gruppen nur auf Uronsäuren und Zucker zurückgeführt wurde. Seit 1950 konnten andere und wir 10 bis 100 mg Polysaccharide pro 100 g Boden isolieren. Die Vielzahl der Zuckerbausteine (mehr als acht) deutet darauf hin, daß es sich dabei um Gemische handelt. Durch Chromatographie an Cellulose-Anionenaustauscher konnte die Heterogenität der unhydrolysierten Bodenpolysaccharide nachgewiesen werden.

Bodenpolysaccharide sollen an der Krümelung des Bodens maßgebend beteiligt sein; denn mit verschiedenen Polysacchariden lassen sich Böden künstlich krümeln. Die meisten und auch die aus Boden isolierten Polysaccharide werden durch Perjodat und anschließend durch verdünntes Alkali abgebaut, ebenso durch heiße verdünnte Salzsäure. Die künstlichen Bodenkrümel werden durch diese beiden Behandlungen zerstört, natürliche Bodenkrümel dagegen nicht. Polysaccharide scheinen danach nicht das wesentliche Bindemittel natürlicher Bodenkrümel zu sein.

K. DINGES, Leverkusen: *Elastomere mit reaktionsfähigen Gruppen.*

Die Vulkanisation von Elastomeren mit Schwefel, Peroxyden usw. führt zu einer statistischen Verteilung der Vernetzungsstellen. Um ein Netzwerk mit relativ gleichmäßigen – vorherbestimmbaren – Abständen zu erhalten, wurden in das Elastomerenmolekül reaktionsfähige Gruppen eingebaut, die sich mit di- und polyfunktionellen Verbindungen vernetzen lassen. Butadien-Copolymerisate mit Carboxyl-Gruppen wurden schon bald nach der Entwicklung des ersten synthetischen Butadien-Kautschuks hergestellt. Die Vernetzung dieser reaktionsfähigen Polymeren sowie solcher mit Carbonamid-, Aldehyd- und Keto-Gruppen mit Di- und Polyaminen wurde ab etwa 1940 in Deutschland, die Vulkanisation von COOH-haltigen Polymeren mit Metalloxyden seit 1950 vor allem in den USA bearbeitet.

Die Metalloxyd-Vulkanisate von Elastomeren mit Carboxyl-Gruppen zeichnen sich durch eine außerordentlich hohe Festigkeit bei schlechten Dauerstandeigenschaften aus. Dies läßt sich auf die hier unter Salzbildung verlaufende Vernetzung zurückführen. Bei der üblichen Vulkanisation mit Schwefel in Gegenwart von ZnO laufen beide Vernetzungstypen – Bildung von S-Brücken und Salzbildung an den Carboxyl-Gruppen – nebeneinander her. Je nach den Vulkanisationsbedingungen tritt der eine oder andere Typ mehr in den Vordergrund. Bei der Vernetzung mit Di- und Polyaminen lassen sich ebenfalls zwei Stufen unterscheiden: Vernetzung durch (Ammonium-)Salzbildung und schließlich Übergang in die Carbonamid-Bindung.

Butadien-Copolymerisate mit den oben genannten reaktionsfähigen Gruppen lassen sich auch mit Verbindungen vernetzen, die freie Methylol-Gruppen besitzen. So werden z. B. mit entspr. Phenol-Formaldehydharzen Vulkanisate mit hoher Biegefestigkeit und hervorragender Strukturfestigkeit erhalten. Durch die Verwendung von reaktionsfähigen Perbunan-Typen zur Elastifizierung von Phenolharzpreßmassen wird gegenüber dem normalen Perbunan ein gewisser Anstieg der mechanischen Werte erzielt.

Die Copolymerisation von Butadien und anderen Monomeren mit polymerisierbaren Methylol-Verbindungen ergibt Elastomere,

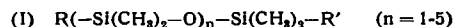
die ohne Zusatz einer zweiten Komponenten vernetzt werden können. Die Schwierigkeiten in der Handhabung dieser Produkte konnten durch die Verwendung von polymerisierbaren Verbindungen mit „geschützten“ Methylol-Gruppen (Methyloläther, Mannich-Verbindungen usw.) überwunden werden.

H. GERRENS, Ludwigshafen/Rhein: *Die Größenverteilung der Latexteilchen bei der Emulsionspolymerisation von Styrol.*

Bei der Emulsionspolymerisation sind die entstehenden Latexteilchen in der Regel polydispers, also nicht von einheitlicher Größe. Es liegt eine Teilchengrößenverteilung vor, die ähnlich wie die Molekulargewichtsverteilung bei der gewöhnlichen Polymerisation, Zusammenhänge mit der Polymerisationskinetik zeigt. Diese Zusammenhänge wurden bei der Emulsionspolymerisation von Styrol näher untersucht. Die Verteilung wurde durch Ausmessen elektronenmikroskopischer Aufnahmen erhalten. Sie wird schmaler mit zunehmender Monomerenmenge im Ansatz, zunehmender Initiatorkonzentration, zunehmender Temperatur und abnehmender Emulgatorkonzentration. Mit der von Harkins sowie Smith und Ewart stammenden Theorie der Emulsionspolymerisation kann dieses Verhalten qualitativ erklärt werden. Eine vollständige quantitative Berechnung war nicht möglich. Abschließend werden die Prinzipien für die Herstellung einheitlich großer, monodisperser Latexteilchen diskutiert und mit einigen Versuchsergebnissen erläutert.

G. GREBER und L. METZINGER, Freiburg/Brag.: *Über polymerhomologe Siloxane mit funktionellen Gruppen.*

Es wurden die homologen Siloxane mit reaktionsfähigen Endgruppen der allgemeinen Formel



dargestellt. Ausgehend von den bekannten Dichlor-polysiloxanen (Formel I: R und R' = Cl) wurden die gewünschten Reste über die entspr. metallorganischen Verbindungen eingeführt. Bisher schien dieser Weg nicht gangbar, da allgemein bei der Umsetzung von Chlorsiloxanen mit Grignard-Verbindungen nicht nur die aktiven Chlor-Atome reagierten, sondern bevorzugt eine Aufspaltung der Siloxan-Bindung eintrat, so daß keine definierten Produkte gefaßt werden konnten. Es zeigte sich jedoch, daß unter geeigneten Bedingungen und mit den entspr. Reaktionspartnern, wie z. B. lithium-organischen Verbindungen bzw. besonders aktiven Grignard-Verbindungen (z. B. den Allyl-magnesiumhalogeniden) keine Spaltung der Siloxanbindung eintritt. In guten Ausbeuten erhält man vielmehr sowohl die entspr. mono- als auch die difunktionellen Derivate (Formel I: z. B. R = Chlor, Alkyl, Aryl und R' = Allyl oder R und R' = Allyl). Mit dem weniger aktiven Vinyl-magnesiumchlorid tritt bereits eine teilweise Spaltung der Siloxan-Bindung ein, jedoch sind die Divinyl-Derivate (Formel I: R und R' = Vinyl) unter geeigneten Bedingungen in guten Ausbeuten zugänglich. Diese ungesättigten Produkte lassen sich homo- bzw. copolymerisieren. Die Mono- bzw. Dichlor-polysiloxane wurden zu ihren Polysiloxan-mono- bzw. -dihydriden reduziert (Formel I: R und R' = H bzw. R = Alkyl, Aryl und R' = H). Durch Addition des am Silicium gebundenen Wasserstoffes dieser Hydride an andere ungesättigte Moleküle wurden eine Reihe weiterer Produkte mit funktionellen Gruppen hergestellt. Bei Verwendung von Polysiloxan-Dihydriden und z. B. Divinyl-Verbindungen entstehen in einer Polyadditionsreaktion neuartige Makromoleküle, in denen Polysiloxan-Reste über Silicium-Kohlenstoff-Bindungen verknüpft sind.

MARTIN HOFFMANN, Leverkusen: *Der Einfluß thermodynamischer Größen auf die Viscositäten der Lösungen von Fadenmolekülen.*

Thermodynamische Größen beeinflussen die Viscositäten von Polymerlösungen a) über das sog. freie Volumen und b) über die Knäuelgröße.

Zu a): Die Viscositäten von nieder- und hochmolekularen Flüssigkeiten folgen Gleichungen der Form (K. Rother; G. Tammann):

$$\eta = A \cdot e^{\frac{B}{T-T_{\infty}}} \quad (1)$$

wobei  $T-T_{\infty}$  zum freien Volumen in Beziehung steht (A. Doolittle). Bei Polystyrol ist  $A \approx M^2$ ,  $T_{\infty} \approx M^{-1}$  und  $B \approx \text{const.}$  Mit der nicht ganz zutreffenden Näherung, daß A, B und  $T_{\infty}$  linear von der Konzentration abhängen, berechnet man mit (1) die Viscositätszahl  $[\eta]_T$  des Gelösten bei niedermolekularen Stoffen auf etwa  $\pm 20\%$  genau zu

$$[\eta]_T = \ln \frac{\eta_2}{\eta_1} - \left( \frac{B_2}{T-T_{\infty 2}} - \frac{B_1}{T-T_{\infty 1}} \right) \left( \frac{T_{\infty 2}-T_{\infty 1}}{T-T_{\infty 1}} \right) \quad (2)$$

Außerdem gilt für die Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität (S. Arrhenius):

$$\frac{\ln \eta_r}{\varphi_2} = [\eta]_T + K_1 [\eta]_T \ln \eta_r = [\eta]_T + \left(1 - \frac{[\eta]_T}{\ln \frac{\eta_r}{\eta_1}}\right) \ln \eta_r \quad (3)$$

Bei genügend hohen Konzentrationen haben auch die Viscositäten von Polymer-Lösungen die nach (2) und (3) berechnete Größe.

Zu b): Bei mäßigen und kleinen Konzentrationen sind die Viscositäten höher wegen einer Immobilisierung von Lösungsmittel im Knäuel. Diese Viscositäts-Erhöhung nimmt mit wachsender Konzentration ab, wobei im idealen Lösungsmittel  $K_1, B^*_{\infty} = 0$  sehr klein ist. In nicht-idealen Lösungen werden die Viscositäten ( $\ln \eta_r < 10$ ) von thermodynamischen Excess-Größen (z. B.  $B^*_{\infty}$ ) über die Knäuelgröße viel stärker als nach a) oder im idealen Lösungsmittel und sehr konzentrationsabhängig beeinflusst, so daß  $K_1$  groß wird. Eine empirische Darstellung von  $\ln \eta_r = f([\eta]_{B^*=0}, B^*, M \text{ und } \varphi_2)$  verwendet für Polystyrol in Cyclohexan die Beziehungen:

$$\left(\frac{d[\eta]}{dB^*}\right)_{B^*=0} = 2,9 \cdot 10^{-4} [\eta]^2 \quad (4)$$

$$\left(\frac{dB^*}{d\tau}\right)_{B^*=0} = \frac{0,73}{M^{0,17}} \quad (5)$$

Aus (4) und (5) folgt  $[\eta] - [\eta]_{B^*=0} = f(B^*, M)$  und damit unter Zuhilfenahme einer empirischen Beziehung (M. Hoffmann, Makrom. Ch. 24, 222 [1957]) zwischen  $K_1, [\eta]$  und  $[\eta] - [\eta]_{B^*=0}$  über (3) eine befriedigende Darstellung der Konzentrationsabhängigkeit der Viscosität und damit des Einflusses der Excess-Mischungsenergie.

E. HUSEMANN, R. RESZ und R. WERNER, Freiburg/Brs.: Umsetzungen von Polysacchariden mit Essigester-isocyanat.

Viele Untersuchungen an Polysacchariden wie z. B. die Bestimmung von Polymerisationsgrad, Kettenlängenverteilung und Molekülgestalt werden aus Gründen der Löslichkeit und Beständigkeit der Lösungen an polymerhomologen Nitraten oder Acetaten ausgeführt. Diese Derivate sind jedoch nicht ideal.

Auf der Suche nach geeigneteren Derivaten untersuchten wir die Reaktionsprodukte von Amylose und Cellulose mit verschiedenen Isocyanaten, da diese Umsetzungen unter schonenden Bedingungen vollständig verlaufen.

Als besonders vielseitig verwendbar erwies sich die Umsetzung mit Essigester-isocyanat. Die Tri-carbäthoxy-carbamate sind gut löslich in Aceton, Benzol, Toluol, Chloroform, Dimethylformamid und Pyridin und lassen sich z. B. aus Aceton-Lösung durch Wasser quantitativ fraktionieren. Gegen Säuren sind die Urethan-Bindungen beständig. Durch Behandlung mit verd. Alkali in der Kälte werden durch Verseifung der Ester-Gruppen polymere Säuren bzw. ihre Salze erhalten ohne wesentlichen Stickstoff-Verlust. Aus den Carbonsäuren lassen sich Säureamide und Hydrazide herstellen. Durch heißes Alkali werden die Polysaccharide regeneriert.

Aus diesen Eigenschaften und Reaktionen der Carbäthoxy-carbamate ergeben sich verschiedene Anwendungsmöglichkeiten in der Polysaccharid-Chemie: Herstellung wasserlöslicher Substanzen geringen Substitutionsgrades, Erzielung von Wasserlöslichkeit bei verschiedenen Derivaten sowie Bestimmung der Stellung des Substituenten in verseifbaren Derivaten, z. B.  $2^1_2$ -Acetaten, durch Herstellung eines wasserlöslichen Negativs und Perjodat-Oxydation.

H. M. KOEPP und H. WERNER, Obernburg a. M.: Endgruppenbestimmung und molekulare Verteilung bei Polyäthylenterephthalaten.

Die Summe von Carboxyl- und Hydroxyl-Endgruppen sehr verschiedenartig hergestellter Polyäthylenterephthalate wurde durch eine Deuterierungsmethode bestimmt. Es wurde dabei mit Hilfe eines Dichtegradientenrohres die Zusammensetzung von schwerem Wasser analysiert, das sich im Austauschgleichgewicht mit der Polyäthylenterephthalat-Probe befindet. Gleichzeitige Lösungsviscositätsmessungen in Phenol-Tetrachloräthan 1:1 Gew.-Tl. bei 20 °C ergaben unter Berücksichtigung des Methylester-Endgruppengehaltes als Viscositäts-Molekulargewichtsbeziehung

$$[\eta] = 7,55 \cdot 10^{-4} \bar{M}_n^{0,685}; 3000 \leq \bar{M}_n \leq 30000.$$

Fraktionierungen in dem System Phenol-Cyclohexan bei 70 °C ergaben, daß die untersuchten Produkte eine Normalverteilung nach Flory-Schulz besaßen. Damit übereinstimmend wurden für Fraktionen bis zu 1,85 mal größere Molekulargewichte gefunden als für unfraktionierte Produkte gleicher Lösungsviscosität. Die Gleichgewichtskonstante der Polykondensation erwies sich als unabhängig vom Molekulargewicht (untersuchter Bereich 400 <  $\bar{M}_n$  < 3000).

O. LÜDERITZ, H. STIERLIN und O. WESTPHAL Freiburg/Brs.: Chemische Analyse der spezifischen Polysaccharid gram-negativer Bakterien.

In den letzten Jahren wurden Lipopolysaccharide (Endotoxine) einer Reihe gramnegativer Bakterien aus der Familie der *Enterobacteriaceae* hinsichtlich der Zuckerbausteine analysiert<sup>4)</sup>.

Mehrere Vertreter der folgenden Gruppen wurden untersucht: *Salmonella*, *Escherichia*, *Proteus*, *Arizona*, *Pseudotuberculosis*.

Dabei ergab sich, daß Enterobacteriaceen von Typ zu Typ eine große Vielfalt im Synthesevermögen von Zuckern verschiedenster Klassen aufweisen.

Folgende Zucker wurden gefunden: Heptosen, Hexosen (Galactose, Glucose, Mannose), Pentosen (Xylose), 6-Desoxy-pentosen (Fucose, Rhamnose), 3,6-Didesoxy-hexosen<sup>5)</sup> (Abequose, Colitose, Paratose, Tyvelose), Hexosamine (Glucosamin, Galactosamin, Fucosamin (D. A. L. Davies)). Einige Polysaccharide enthalten noch weitere, bislang nicht identifizierte Zuckerbausteine.

Die Polysaccharide der Endotoxin-Komplexe sind Träger der serologischen O-Spezifität der betreffenden Bakterientypen. Es konnte gezeigt werden, daß die einzelnen Bausteine und die Art ihres Einbaus in das Polysaccharid für die jeweilige Typenspezifität verantwortlich sind. U. a. ist dabei die neu aufgefundene Klasse der 3,6-Didesoxyhexosen immunchemisch von Bedeutung.

Die Lipoidkomponente (Lipoid A)<sup>6)</sup> ist, soweit untersucht, bei vielen gramnegativen Bakterien sehr ähnlich zusammengesetzt; sie ist für die unspezifischen biologischen Wirkungen im Organismus (z. B. Pyrogenität, Veränderungen der unspezifischen Infektsensitivität) verantwortlich.

G. MEYERHOFF, Mainz: Neuere Messungen zur Viscositäts-molekulargewichts-Beziehung an Cellulosen verschiedener Herkunft.

Es gelang vor einiger Zeit, eine sichere Beziehung zwischen Ultrazentrifugen-Molekulargewicht und Viscositätszahl für Cellulosenitrate in Aceton aufzustellen. Die damals benutzte Cellulose war aus Baumwolle gewonnen und zu 13,8 % nitrirt. Das Molekulargewicht ergab sich aus Messungen der Sedimentation und Diffusion. Die gleiche Meßtechnik wurde jetzt auf fraktionierte und unfraktionierte Linters- und Zellstoffnitrate angewendet. Trotz der andersartigen Herkunft und technischer Eingriffe (Mercerisierung) zeigten diese Stoffe hierbei ein ganz ähnliches Verhalten in Lösung wie die Baumwolle. Es läßt sich also auch für diese Cellulosenitrate (die kürzlich<sup>7)</sup> angegebene Viscositäts-Molekulargewichtsbeziehung verwenden.

Im allgemeinen liegen nicht immer Nitrate von 13,8 % Stickstoff-Gehalt, der für exakte Untersuchungen den günstigsten Kompromißwert zum Trinitrat (14,16 %) darstellt, vor. Deshalb wurde die Beziehung  $[\eta] = f(M)$  auf die verschiedenen Nitrierungsgrade vom Mono- über das Di- zum Trinitrat erweitert.

S. OLIVÉ, G. HENRICI-OLIVÉ und G. V. SCHULZ, Zürich und Mainz: Über die Bestimmung des Abbruchmechanismus bei Radikalpolymerisationen mittels <sup>14</sup>C-markierter Initiatoren.

Der Kettenabbruch bei der radikalischen Polymerisation ist durch Kombination oder durch Disproportionierung möglich. Von verschiedenen Polymeren (z. B. Polymethyl-methacrylat) wird angenommen, daß beide Mechanismen nebeneinander vorliegen. Da Disproportionierung zu Molekülen mit einer Kombination zu Molekülen mit zwei Initiator-Endgruppen führt, kann, bei Anwendung von <sup>14</sup>C-markierten Initiatoren, aus der Zahl der radioaktiven Endgruppen auf das Verhältnis der beiden Abbruchmechanismen geschlossen werden.

Nach dem bisher angewendeten Verfahren wurde das Polymere solange umgefällt, bis seine Radioaktivität konstant blieb, und dann mit Hilfe von Zahlenmittel des Polymerisationsgrades und Radioaktivität die durchschnittliche Zahl der Endgruppen pro Molekül berechnet. Bei Vorliegen beider Abbruchmechanismen muß jedoch berücksichtigt werden, daß eine Verteilung der Endgruppennzahl in bezug auf das Molekulargewicht vorliegt. Da in den niedermolekularen Anteilen Moleküle mit Disproportionierungsabbruch angereichert sind, können Verluste beim Umfällen zu Fehlschlüssen führen. Um diese zu vermeiden, wird die Verteilung der Endgruppennzahl als Funktion des relativen Polymerisationsgrades (P/P<sub>gesamt</sub>) und des Verhältnisses der Konstanten von Disproportionierungs- und Kombinationsabbruch berechnet. Messung der Endgruppennzahlen einer Serie von Fraktionen erlaubt dann eine verhältnismäßig sichere Zuordnung zu einem bestimmten Verhältnis  $k_{dis}/k_{komb}$ , sofern keine Nebenreaktionen (Verzweigung, Abbruch durch Primärradikale usw.) vorliegen.

<sup>4)</sup> O. Westphal u. O. Lüderitz, Angew. Chem. 66, 407 [1954].

<sup>5)</sup> Angew. Chem. 70, 349, 579 [1958].

<sup>6)</sup> O. Westphal, A. Nowotny, O. Lüderitz, H. Hurni, E. Eichenberger u. G. Schönholzer, Pharm. Acta Helv. 33, 392, 401 [1958].

<sup>7)</sup> G. Meyerhoff, J. Polym. Sci. 29, 399 [1958].

F. PATAT, München: Zur Fermentpolymerisation.  
(Referat nicht eingegangen).

G. V. SCHULZ und W. O. H. KUHN, Mainz: Zur Kinetik des Einstellvorganges im Osmometer bei polymolekularen Stoffen.

Beim Bestimmen des osmotischen Druckes von Lösungen polymolekularer Substanzen, deren kleinste Moleküle noch während der Einstellzeit des Osmometers durch die Membran dialysieren können, muß man von dem gemessenen Druck zur Zeit  $t$  auf den Druck zur Zeit  $t = 0$  extrapolieren. Hierzu ist es notwendig, die Dialysiergeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Molekulargewicht zu kennen.

Allgemein gilt für die Zeitabhängigkeit der im Osmometer verbleibenden Konzentration eines diffundierenden Stoffes  $c = c_0 e^{-\lambda_1 t}$ , wobei  $\lambda_1$  eine für den gelösten Stoff sowie die Membran charakteristische Konstante ist. Andererseits ist die Einstellungsgeschwindigkeit des Druckes  $p$  im Steigrohr durch die Gleichung  $dp/dt = -\lambda_1 (p - \pi)$  gegeben ( $\pi$  = osmotischer Druck), wobei  $\lambda_1$  außer von der Geometrie des Osmometers von der Lösungsmitteldurchlässigkeit der Membran bestimmt ist.

Für eine Reihe von Ultracellulosefiltern wurden die  $\lambda_1$ -Werte für Methyläthylketon bestimmt und ferner die  $\lambda_2$ -Werte für eine polymere Reihe fraktionierter Polymethacrylate. Die Dialysierkonstante  $\lambda_2$  hängt vom Polymerisationsgrad  $P$  nach der empirischen Gleichung  $\lambda_2 = AP^{-\beta}$  ab, wobei  $\beta$  in der Nähe von 3 liegt. Die Konstanten  $A$  und  $\beta$  sind weitgehend charakteristisch für die verschiedenen Filtertypen, was für die  $\lambda_1$ -Werte in viel schwächerem Maße der Fall ist.

Für unfractionierte Polymethacrylate, deren Molekulargewichtsverteilung bekannt ist (z. B. aus den reaktionskinetischen Bedingungen), kann man auf Grund der Kenntnis von  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  ( $P$ ) den gesamten Einstellungsverlauf und den Fehler der Molekulargewichtsbestimmung berechnen. Hierdurch wird es möglich, auch an unfractionierten Polymeren exakt das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades zu bestimmen.

ROLF C. SCHULZ und P. ELZER, Mainz: Reduktion von Polyacrylsäure-Derivaten.

Wenn bei der Darstellung und Polymerisation von Acrylsäurechlorid Wasser sorgfältig ausgeschlossen wird, lassen sich unvernetzte, organisch-lösliche Polyacrylsäurechloride gewinnen. Zur viscosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung wurden sie mit flüssigem Ammoniak in Polyacrylsäureamide überführt. Ferner wurden Umsetzungen mit aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aminen, Hydrazinen und Aminosäureestern ausgeführt.

Die Reduktion der Polyacrylsäurechloride mit Lithiumaluminiumtri-tert.-butoxyhydrid in Diäthylenglykol-dimethyläther führte zu Polymeren mit etwa 50% Aldehyd-Gruppen (berechnet aus dem Stickstoff-Gehalt der Oxime und Phenylhydrazone) und 25% Alkohol-Gruppen. Bei der Reduktion der Polyacrylsäure-N-methylanilide mit Lithiumalanat entstanden Polymere mit 30 Mol-% Aldehyd-Gruppen.

Mit Lithiumalanat lassen sich praktisch alle Säurechlorid-Gruppen zu Alkohol-Gruppen reduzieren. Polymere mit ganz ähnlichen Eigenschaften (Viscosität und IR-Spektren) wurden durch Reduktion von Polyacrylsäuremethylester oder Polyacrolein gewonnen. Die Löslichkeit dieser „Polyallylalkohole“ in Wasser hängt vom Polymerisationsgrad der zur Reduktion verwendeten Polymeren ab.

Die primären Alkohol-Gruppen der Polymeren wurden mit Essigsäureanhydrid, Dichloressigsäure, 3,5-Dinitro-benzoylchlorid, Triphenylchlormethan und p-Toluol-sulfochlorid umgesetzt. Mit Borsäure oder Jod-Jodkalium-Lösung tritt im Gegensatz zum Polyvinylalkohol keine Reaktion ein.

G. SMETS und B. PETIT, Löwen: Kinetik der Acetalisierung von Polyvinylalkohol und der Hydrolyse von Polyvinylacetalen.

Die Kinetik der Acetalisierung von Polyvinylalkohol mit Acetaldehyd wurde in Wasser-Dioxan-Lösung bei verschiedenen Temperaturen und in Gegenwart von  $n/2$  oder  $n/200$  Schwefelsäure untersucht. Bezogen auf die Konzentration der Säure und des Acetaldehyds ist die Reaktion 1. Ordnung, bezogen auf die Alkohol-Konzentration ist sie 1. Ordnung in  $n/2$  Schwefelsäure, 2. Ordnung in  $n/200$  Schwefelsäure. Die Aktivierungsenergien betragen 15 kcal in  $n/200$  Schwefelsäure, 9,5 kcal in  $n/2$  Schwefelsäure. Diese Unterschiede wurden durch Assoziation und intramolekulare Wechselwirkungen gedeutet.

Um diese Hypothese zu bestätigen, wurde die umgekehrte Reaktion, d. h. die Hydrolyse verschieden stark acetalisierter Polyvinylacetale untersucht. Auch hier ergaben sich beträchtliche Unterschiede in den Aktivierungsenergien:  $n/2$  Schwefelsäure: 12 kcal,  $n/200$  Schwefelsäure: 16 kcal. Die Deutung Sakuradas für

die Verseifung von Polyvinylacetaten wurde für die Hydrolyse der Polyvinylacetale übernommen: eine Hydroxyl-Gruppe in direkter Nachbarschaft zu einer Acetal-Bindung beschleunigt die Hydrolyse der Acetal-Gruppe, so daß die nach außen auftretende Geschwindigkeitskonstante der Hydrolysen-Reaktion mit zunehmender Hydrolyse größer wird.

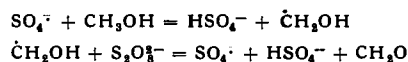
H. A. STUART und E. W. FISCHER, Mainz: Morphologische Strukturen in makromolekularen Körpern.

Es werden die wichtigsten Ergebnisse (Elektronenmikroskop und Elektronenbeugung) über die Bildung von lamellen- und fibrillen-förmigen Einkristallen in makromolekularen Stoffen sowie die Faltung der Kettenmoleküle in diesen morphologischen Elementarstrukturen diskutiert. Es zeigt sich, daß es sich hierbei um eine sehr allgemeine Erscheinung handelt, die bei der Kristallisation aus der Lösung oder Schmelze sowohl in dünnen Schichten wie im massivem Material auftritt.

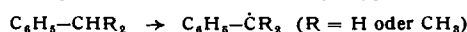
Aus diesen experimentellen Befunden ergibt sich eine Reihe neuer Probleme, so die Frage nach der physikalischen Ursache der Kettenfaltung, ferner die Frage nach der Erklärung der bekannten charakteristischen mechanischen Eigenschaften hochpolymerer Stoffe und schließlich die Frage nach dem Charakter der kristallinen Struktur, für die das alte Modell kristallin/amorph immer unzulänglicher wird.

F. STÜRZENHOFECKER, Marl: Über den Kaliumpersulfat-Zerfall und seine Beeinflussung durch organische Substanzen.

Der Persulfat-Zerfall in wässriger Lösung verläuft in einer monomolekularen Reaktion:  $S_2O_8^{2-} = 2 [SO_4]^{\cdot -}$ , von der bislang nicht berichtet wurde, daß sie gehemmt werden kann. Organische Substanzen erhöhen die Persulfat-Abnahme. Dabei wirken Toluol, Äthylbenzol, Cumol, tert.-Butylbenzol, Styrol und Salze von Carbonsäuren und Sulfosäuren schwach, prim. und sek. Alkohole 25 bis 60 mal stärker. Tert.-Butanol ist unwirksam. Für die Umsetzung von Persulfat mit Methanol haben P. D. Bartlett und Mitarbeiter folgende Radikalkettenreaktion formuliert:



Für  $\alpha, \beta$ -Diole fanden wir, daß dieser Reaktionsmechanismus nicht gilt. Bei gleichzeitigem Zusatz von Methanol und aromatischen Kohlenwasserstoffen wird die Radikalkettenreaktion zwischen Methanol und Kaliumpersulfat überraschenderweise verhindert, wenn der zugesetzte Kohlenwasserstoff die Möglichkeit zur Ausbildung von Radikalen vom Benzyl-Typ hat:



Die Radikalkettenreaktion findet statt, wenn der zugesetzte Kohlenwasserstoff nicht zur Bildung von Radikalen vom Benzyl-Typ befähigt ist (z. B. tert.-Butylbenzol). Auch Ester verursachen eine beschleunigte Persulfat-Abnahme. Der Effekt nimmt in der Reihenfolge Äthylacetat, Vinylacetat, tert.-Butylacetat ab. Bei gleichzeitigem Zusatz von Estern und aromatischen Kohlenwasserstoffen wird die durch die Ester hervorruhbare Beschleunigung der Persulfat-Abnahme durch aromatische Kohlenwasserstoffe, die in der Lage sind, Benzyl-Radikale auszubilden, verhindert. Die Effekte sind bei den Estern nicht so stark ausgeprägt wie bei den Alkoholen. Amine reagieren mit Persulfat in einer bimolekularen Reaktion und unterscheiden sich dadurch von den Alkoholen. Für einige charakteristische organische Zusätze wurde an Hand der Halbwertszeiten gezeigt, wie unterschiedlich die Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Kaliumpersulfat und organischen Substanzen sind.

G. WELZEL und G. GREBER, Freiburg/Brs.: Über einige N-Vinyl-Verbindungen.

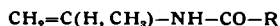
Durch Umsetzungen von Vinyl- und Isopropenyl-isocyanat wurden verschiedene Mono- und Divinyl- sowie Isopropenyl-Verbindungen dargestellt, die zum Teil funktionelle Gruppen enthalten. Die meisten der erhaltenen Produkte lassen sich radikalisch homo- und copolymerisieren, durch kationische Polymerisation entstehen Oligomere. Poly-N-vinylurethane können zu Polyvinylamin hydrolysiert werden<sup>8)</sup>, besonders leicht Poly-N-vinyl-O-isobutyl- und Poly-N-vinyl-O-phenylurethan. Poly-N-vinyl-O-phenylurethane lassen sich mit Hydrazinhydrat in Polyvinyl-semicarbazide überführen, die sich mit Aldehyden zu Polyvinyl-semicarbazonen umsetzen.

Es wurden die Copolymerisationsparameter von Vinylisocyanat mit Styrol und Methacrylsäuremethylester bestimmt. Während Polyvinylisocyanat unlöslich ist und praktisch keine Reaktionen der Isocyanat-Gruppe gibt, sind die Isocyanat-Gruppen in den löslichen Copolymeren Reaktionen zugänglich.

<sup>8)</sup> Vgl. R. Hart, J. Polymer. Sci. 29, 629 [1958].

Weiter wurden Vinylisocyanat und Derivate desselben dargestellt. Im Gegensatz zu Polyvinyl-isocyanat kann Polyvinyl-isothiocyanat mit Säuren und Aminen in lösliche polymere Produkte überführt werden.

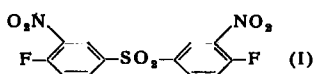
Durch Umsetzung von Vinyl- bzw. Isopropenyl-isocyanat mit Grignard-Verbindungen entstehen in guten Ausbeuten radikalisch und thermisch polymerisierbare N-Vinyl- bzw. N-Isopropenylamide der allgemeinen Formel



(z. B. Vinylacetamid, Vinylbenzamid, Isopropenyl-acetamid). Die polymeren Amide lassen sich zu Polyvinylamin hydrolysieren. Mit Lithiumaluminiumhydrid werden die monomeren Vinylamide zu Aminen reduziert.

H. ZAHN und E. NISCHWITZ<sup>9)</sup>, Aachen: Reaktionen von radioaktivem *p,p'*-Difluor-*m,m'*-dinitro-diphenylsulfon mit Sehnenkollagen.

Aus 130,1 mg Anilin-hydrochlorid-[<sup>14</sup>C] (statistisch im Ring markiert) wurden in fünf Stufen 151,5 mg (44 % d. Th.) *p,p'*-Difluor-*m,m'*-dinitro-diphenylsulfon (I) (FF-Sulfon) dargestellt.



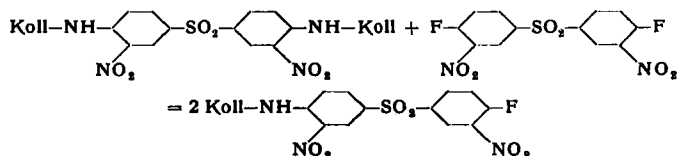
In einer früheren Arbeit<sup>10)</sup> war bereits die Reaktion von FF-Sulfon mit Sehnenkollagen studiert worden. Aus dem Umsetzungsprodukt von I mit einer aus Sehnenkollagen bereiteten Folie wurden einfache und gemischte Brücken-bis-aminosäuren von Lysin und Hydroxylysin isoliert und auf eine Häufung dieser Aminosäuren in bestimmten Bereichen des Kollagens geschlossen. I wirkt wie

<sup>9)</sup> Aus der Dissertation, T.H. Aachen 1959.

<sup>10)</sup> H. Zahn u. D. Wegerle, Leder 5, 121 [1954].

ein „Reaktivgerbstoff“. Erstmalig konnte an dieser, wenn auch speziellen Gerbungsreaktion die Ursache der Gerbung durch rein chemische Methoden geklärt werden. Mit Hilfe des jetzt zugänglichen radioaktiven FF-Sulfon konnte die Kinetik genauer studiert werden. Das mit FF-Sulfon „gegerbte“ Kollagen wurde hydrolysiert, die einzelnen Dinitro-diphenylsulfon-aminosäuren papierchromatographisch getrennt und die Konzentration der radioaktiven Aminosäurederivate durch Auszählen der Impulse bestimmt.

Die Umsetzung von Sehnenkollagen mit FF-Sulfon führt zu einer optimalen Bildung von Brücken-bis-aminosäuren<sup>11)</sup>, wenn das molare Verhältnis zwischen den ε-Aminogruppen von Lysin und Hydroxylysin und FF-Sulfon 1:1 ist. Die Reaktion mit dem radioaktiven FF-Sulfon wurde mit je 5 mg Sehnenkollagen ausgeführt. Nach 120 h bei 35 °C haben 84 % des Hydroxylysin und 56 % des Lysins mit FF-Sulfon reagiert. Zu Anfang der Reaktion überwiegt der bifunktionelle Umsatz, später werden schon vorhandene Brücken von neu hinzutretendem FF-Sulfon geöffnet, und es bilden sich monofunktionelle Aminosäurederivate des FF-Sulfon:



Eine derartige Umarylierungsreaktion erklärt die kinetischen Ergebnisse besser als die Annahme einer hydrolytischen Freilegung von Amino-Gruppen und erneuten Reaktion mit FF-Sulfon. Die Hypothese<sup>10)</sup> einer Häufung von Lysin und Hydroxylysin in bestimmten Bereichen des Kollagens ließ sich durch die Versuche mit radioaktivem FF-Sulfon bestätigen. [VB 165]

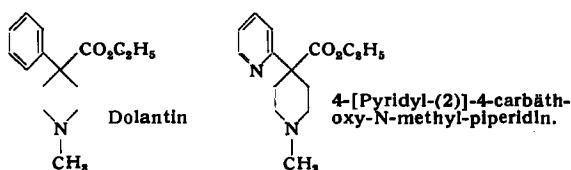
<sup>11)</sup> H. Zahn, Angew. Chem. 67, 561 [1955].

## GDCh-Ortsverband Nordbayern

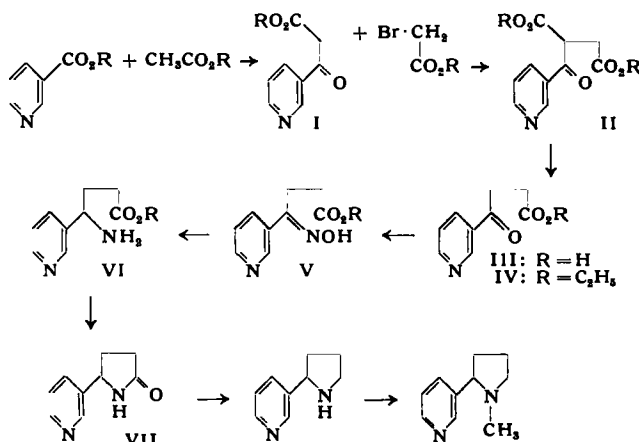
Erlangen, am 22. Januar 1959

F. ZYMALKOWSKI, Kiel: Arzneimittelsynthetische Studien an stickstoff-haltigen Heterocyclen.

Zur Prüfung von Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und pharmakologischer Wirkung wurden Verbindungen hergestellt, die sich von bekannten Arzneimitteln aus der Reihe der Sympathomimetika, Spasmolytika und Analgetika nur dadurch unterscheiden, daß in ihrer Strukturformel Benzol durch Pyridin ersetzt ist, z. B.:



Dabei wurde folgende Synthese der Alkaloide Nornicotin und Nicotin gefunden:



Durch Kondensation von Nicotinsäureester mit Essigester wird I erhalten; dessen Kaliumsalz wird mit Bromessigester in Dimethylformamid zu II kondensiert. Eine Keton-Spaltung liefert

III. Nach Veresterung zu IV wird über das Oxim V der Aminosäureester VI hergestellt, der sich beim Erhitzen im Vakuum zum Pyrrolidin VII cyclisiert. Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> ergibt *n,l*-Nornicotin, das sich mit Formaldehyd und Ameisensäure zu *n,l*-Nicotin methylieren läßt. Die Gesamtausbeute an Nicotin, bezogen auf Nicotinsäureester, beträgt 9–10 %. [VB 158]

## Nebennieren-Rinden-Steroide

Die britische Biochemical Society veranstaltete am 14. Februar 1959 in London ein Symposium, auf dem in sieben Vorträgen über die „Biosynthese und Ausscheidung der Nebennieren-Rinden-Steroide“ berichtet wurde.

I. E. Bush, Oxford, behandelte die Trennung, Identifizierung und quantitative Bestimmung von Steroiden. Schwierigkeiten, die bei der Verteilungs-Chromatographie infolge der geringen Wasserlöslichkeit der Steroide und ihrer starken Adsorption an Papier auftraten, ließen sich durch die Verwendung von Celite oder Silicagel und Wasser-Alkohol-, -Glykol- oder -Formamid-Gemischen umgehen, so daß jetzt alle Steroide sowohl adsorptions- als auch verteilungs-chromatographisch getrennt werden können. Mit Hilfe der Theorie von Martin und der R<sub>M</sub>-Funktion von Bale-Smith und Westall läßt sich das Verhalten von Steroiden in Verteilungssystemen beschreiben, was zu ihrer qualitativen und quantitativen Bestimmung ausgenützt wird.

Über die Beziehung zwischen der Steroid-Ausscheidung und den histologischen Zonen der Nebennieren-Rinde berichtete P. J. Ayres, London. Die Nebennieren-Rinde besteht hauptsächlich aus drei konzentrischen Zonen: der *zona glomerulosa*, der *zona fasciculata* und der *zona reticularis*. In vitro gelang jetzt der Nachweis, daß beim Ochsen Aldosteron vor allem in der *zona glomerulosa*, Cortisol in der *zona fasciculata* und Corticosteron gleichmäßig in beiden gebildet wird. Entsprechend ist das 11-Hydroxylase-System in beiden Zonen enthalten, 17-Hydroxylase nur in der *zona fasciculata* und das 18-Oxydase-System nur in der *zona glomerulosa*. Andere Autoren erhielten mit Ratten-Nebennieren gleiche Ergebnisse.

Auch Sexual-Hormone werden von der Nebenniere ausgeschieden, wie R. V. Short, Cambridge, durch Analyse venösen Blutes von Menschen und Tieren fand. Nachgewiesen wurden in menschlichem Blut vier Androgene (Androstendion, 11β-Hydroxyandrostendion, Androsteron und Dehydro-epiandrosteron) und wenigstens zwei Progesterone (Progesteron und 17α-Hydroxyprogesteron). Östrogene konnten nicht gefunden werden. Die normale physiologische Bedeutung dieser Ausscheidungen ist unbe-

kannt. Unter pathologischen Bedingungen (Nebennieren-Tumoren) kann sie zu Masculinisierung bzw. Feminisierung führen.

M. Vogt, Edinburgh, berichtete über die Abhängigkeit der Steroid-Ausscheidung von der Hypophysen-Tätigkeit. Aus der Tatsache, daß in hypophysektomierten Tieren der Kohlehydrat-Stoffwechsel stärker gestört ist als der Mineral-Stoffwechsel, wurde schon früher vermutet, daß die Ausscheidung eines „Mineralcorticoids“ weniger durch die Hypophyse beeinflusst wird als die Sekretion der „Glucocorticoide“. Diese Vermutung konnte

nach der Identifizierung des Mineralcorticoids als Aldosteron jetzt direkt bestätigt werden.

Schließlich sprach M. Saba, New Haw, über die biochemische Wirkung des ACTH. Nach Untersuchungen von Stone und Hechter stimuliert ACTH die Umwandlung von Cholesterin in Progesteron und bewirkt außerdem eine erhöhte Produktion reduzierten Triphospho-pyridin-nucleotids, das dann für Hydroxylierungs-Reaktionen (Bildung von Corticosteron und Cortisol) zur Verfügung steht. [VB 167]

## Rundschau

„Wheatstonesche“-Brücke zur Suszeptibilitätsmessung. Unter Ausnützung des Hall-Effekts in Halbleitern (wie z. B. InSb) wurden in den letzten Jahren einfache und sehr empfindliche Magnetfeldmesser geschaffen. Einen solchen Magnetfeldmesser haben C. Hilsum und A. C. Rose-Innes als Nullinstrument in eine Art Wheatstone-Brücke geschaltet, deren vier „Widerstände“ vier Luftspalte in einem geschlossenen Eisenkreis bilden und die durch Berührung der beiden äußeren Brückenarme mit den beiden Polen eines permanenten Magneten gespeist wird. Bringt man eine para- oder diamagnetische Probe in einen der vier Luftspalte, so leitet dieser Zweig besser oder schlechter als zuvor und das Nullinstrument gibt einen Ausschlag. Man hat so ein sehr einfaches und empfindliches Gerät zur Untersuchung schwach paramagnetischer und diamagnetischer Stoffe. (Nature [London] 182, 1082 [1958]). — Mü. (Rd 498)

Eine Mikroapparatur zur Salzkryoskopie, in der sich Ionen-gewichte mit Substanzmengen der Größenordnung  $1/1000$  Formel-gewicht bestimmen lassen, entwickelten G. Parissakis und G. Schwarzenbach. Das Verfahren der Salzkryoskopie (Verwendung einer Salzmelze — hier:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  — als kryoskopischen Mediums) hat gegenüber der Kryoskopie in Wasser zwei Vorteile: 1. Die im geschmolzenen Salz enthaltenen Ionen sind kryoskopisch nicht wirksam; man kann bei geeigneter Wahl der Stoffe also Ionen-Gewichte bestimmen. 2. Die hohe ionale Stärke des Mediums wird durch das Fremdsalz nur wenig verändert, so daß sich der Quotient aus Temperaturdifferenz und Konzentration des Fremdstoffes in der Schmelze ( $\Delta T/c$ ) nur wenig und linear mit  $c$  ändert, wogegen mit Wasser als kryoskopischem Medium die ionale Stärke der Lösung stark mit  $c$  ansteigt und eine Extrapolation von  $\Delta T/c$  auf  $c=0$  erforderlich ist. (Helv. Chim. Acta 41, 2042 [1958]). — Hg. (Rd 547)

Die Messung schwacher  $\beta$ -Strahler in Flüssigkeiten gelingt, wenn man die Flüssigkeit in einen Schlauch aus Plastik-Szintillator-Material füllt, der bei 80 °C bifilar zu einer Schnecke aufgewickelt wird. Aus der dünnen Flüssigkeitssäule innerhalb des Schlauches erreichen auch  $\beta$ -Teilchen geringer Energie die Wandung. Die sehr kleine Lichtintensität erfordert zur Zählung eine hohe Verstärkung. (Naturwissenschaften 45, 567 [1958]). — Hg. (Rd 545)

Die Verfärbung von Gläsern durch Röntgen- und  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Strahlung ist nach W. Jahn auf die Bildung von F-Zentren (Elektronen in Anionenstellen) zurückzuführen (Röntgenstrahlung: 150 kV/18 mA, 4 mm Cu + 2 mm Al). Da die Gläser aus vielen Komponenten bestehen, bilden sich viele solche Zentren, so daß keine spezifische, sondern eine allgemeine Absorptionserhöhung eintritt (die allerdings im UV am stärksten ist). Ausnahmen sind Phosphatgläser, die sich rubinrot verfärben, und Bleigläser, bei denen der Effekt z.T. reversibel ist. Bei den untersuchten 5 mm starken Proben ist der Effekt der Dosis proportional (bis  $10^5$  r, Proportionalitätsfaktor kleiner 1), die  $\gamma$ -Strahlung ist weniger wirksam. Da die Absorption für die Röntgenstrahlung mit der vierten Potenz der Ordnungszahl zunimmt, ist die Verfärbung bei Gläsern größerer Dichte stärker. (Zeiss-Mitteil. 1, 199 [1958]). — Wo. (Rd 523)

Strahlenschutz in Großbritannien. Über Erfahrungen in den Anlagen der britischen Atomenergie-Kommission berichten H. J. Dunster, W. G. Marley und A. S. McLean. Grundsätzlich werden alle Personen, die in strahlen-reichen Räumen arbeiten, besonders streng überwacht. Dazu dienen Filme mit Sn-, Cd- oder Pb-Filter ( $\gamma$ -Strahlung) oder ohne Filter ( $\gamma$ - und  $\beta$ -Strahlung) sowie Taschenelektroskope. Als höchstzulässige Bestrahlungsdosen gelten z. Zt.: 0,3 rad/Woche oder 3 rad in 13 aufeinanderfolgenden Wochen oder 50 rad Gesamtbestrahlung bis zum Alter von 30 Jahren — danach 5 rad/Jahr. — Während des Reaktorunfalles in Wind, scale erhielten 14 Personen eine Bestrahlung von mehr als 3 bis zu 4,5 rad/13 Wochen. Man versucht, solche erhöhten Bestrahlungen durch verringerte Bestrahlung in der Folgezeit wieder auszu-

gleichen. — In Harwell ist die durchschnittliche jährliche Strahlendosis von 0,39 rad/Person (1953) auf 0,15 rad/Person (1957) gesunken. — Innerliche Bestrahlung, hervorgerufen durch Einatmen oder Verschlucken radioaktiven Materials, wird durch Urin-Analysen kontrolliert. Den höchsten Uran-Gehalt (2 mg/l Urin) hatte eine Person nach dem Arbeiten mit UFG. Ein Schweißer war mit  $^{237}\text{NpO}_2$ -Staub in Berührung gekommen, sein Körper hatte danach eine Gesamtradioaktivität von 0,006  $\mu\text{C}$ . Die biologischen Halbwertszeiten von  $^{237}\text{Np}$  und  $^{134}\text{Cs}$  scheinen 130 bzw. 140 Tage zu betragen. — Eine mögliche Gefahr für größere Bevölkerungs-teile stellen nur die radioaktiven Abwässer der Versuchsstation Harwell dar, die oberhalb Londons in die Themse geleitet werden. Die maximale Aktivität dieser Abwässer darf jedoch nur  $1/100$  der für Trinkwasser zulässigen Höhe haben, und einige km unterhalb der Einflußstelle ist bereits keine Radioaktivität im Flußwasser mehr nachzuweisen. — Eine wichtige Vorsichtsmaßnahme ist die regelmäßige Untersuchung von Weideland in der Umgebung von Kernenergie-Anlagen. (Atomkonferenz, Genf, 1958). — Hg. (Rd 539)

Natürliche Radio-Bestrahlung. Im südlichen Teil der indischen Westküste gibt es einen Landstrich mit ausgedehntem Monazit-Vorkommen. D. S. Bharatwal und G. H. Vaze fanden, daß die etwa 100 000 Einwohner dieses Gebietes jährlich einer Bestrahlung von 1300 mrad  $\gamma$ -Strahlung + 200 mrad  $\beta$ -Strahlung ausgesetzt sind. Das ist etwa das 3fache der heute als maximal zulässig angesehenen Dosis. Der Maximalwert innerhalb eines Wohnbaus lag sogar bei nahezu 4000 mrad/Jahr. (Atomkonferenz Genf 1958, P/1660. — Sn. (Rd 495)

Thorium-Gehalt von Meerwasser. W. M. Sackett, H. A. Potraz und E. D. Goldberg untersuchten Wasserproben (je etwa 25 Liter) von der Oberfläche des Pazifik und aus 3000 m Tiefe. Bei der Entnahme wurden 300 ml konz. HCl, 25 ml 0,18 m  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung und ca.  $2 \cdot 10^{-9}$  g  $^{234}\text{Th}$  zugegeben und die Proben dann mehrere Wochen in Polyäthylen-Behältern aufbewahrt. In der Oberflächenprobe wurden danach gefunden:  $1,2 \cdot 10^{-14}$  C/l  $^{232}\text{Th}$ ,  $1,4 \cdot 10^{-14}$  C/l  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th} + ^{230}\text{Th}$   $4,6 \cdot 10^{-14}$  C/l. Bei der Tiefseeprobe lag schon die Gesamtkonzentration unter  $6 \cdot 10^{-15}$  C/l. (Science [Washington] 128, 204 [1958]). — Sn. (Rd 496)

Über die Gewinnung von radioaktiven Spaltprodukten des Urans berichteten N. E. Brezhneva, V. I. Levin, G. V. Korpusov, N. M. Manko und E. K. Bogachova. Aus dem Uran der Reaktoren werden die Oxalate von Sr, Y, Pm, Sm, Eu und Ce mit Calcium als Träger gefällt. Aus dem Gemisch wird das Ce als  $\text{Ce}^{4+}$  mit Nitromethan extrahiert. Sr wird als Nitrat abgeschieden. Die in Lösung verbleibenden Seltenen Erden werden mit Tributylphosphat verteilungschromatographisch getrennt. Im Filtrat der Calcium-Fällung werden Zr, Nb und (Ru) als Hydroxyde gefällt. Der in Lösung verbleibende Rest an Ru-Aktivität wird mit Nickel als Träger in Sulfid-Form niedergeschlagen. Die drei Elemente werden im Gegenstromverfahren mit Tributylphosphat getrennt. Die Niederschläge werden weder filtriert noch zentrifugiert, sondern einfach dekantiert. Trotzdem werden gute Ausbeuten und hohe Reinheit erreicht.

	Ausbeute	Reinheit	
Ce	97–98 %	99,5 %	trägerfrei
Sr	85–90 %	radiochem. rein	trägerfrei
Y	100 %	radiochem. rein	trägerfrei
Eu, Pm, Nb, Ru	—	radiochem. rein	trägerfrei

(Atomkonferenz Genf 1958, P/2295). — Hei.

(Rd 493)

Über neue Ergebnisse aus der Chemie des Plutoniums, Americiums und Curiums berichten S. W. Rabideau, L. B. Asprey, T. K. Keenan und T. W. Newton. Die Formalpotentiale der Redoxgleichgewichte  $\text{Pu}^{3+}/\text{Pu}^{4+}$ ;  $\text{PuO}_2^+/\text{PuO}_2^{2+}$ ,  $\text{Pu}^{3+}/\text{PuO}_2^{2+}$  betragen in 1 m  $\text{HClO}_4$  –0,98, –0,92 und –1,02 V, in 1 m HCl –0,97, –0,91 und –1,02 V. — In verd. saurer Lösung sind Pu(IV)-Verbindungen