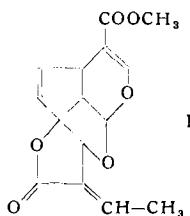


H. ALBERS und HANS SCHMID, Zürich: Die Struktur des Plumericins und verwandter Verbindungen.

In Erweiterung laufender Untersuchungen über Naturstoffe aus Plumiera-Arten⁵⁾ wurden Struktur und absolute Konfiguration des

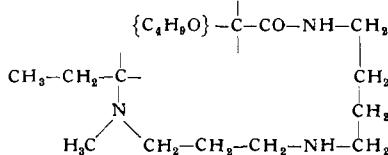


Plumericins I der Summenformel $C_{15}H_{14}O_6$ und damit verwandter Verbindungen (Iso-plumericin, Dihydro-plumericin, Tetrahydro-plumericin) aufgeklärt, nachdem die spektrale Verwandtschaft des Plumericins mit dem von O. Halpern und H. Schmid konstitutionell aufgeklärten Plumierid aufgefallen war.

C. H. EUGSTER, W. DIETSCHÉ und C. G. BAUMANN, Zürich: Partialstruktur für Palustrin (Hauptalkaloid von Equisetum palustre).

Verschiedene Schachtelhalmarten enthalten Alkaloide. Es ist beispielsweise bekannt, daß der Sumpfschachtelhalm (*Equisetum palustre*) wegen seines Alkaloid-Gehaltes für das Vieh toxisch ist.

Vorl. ist es gelungen, aus *Equisetum palustre* das Hauptalkaloid Palustrin zu isolieren. Palustrin hat die Formel $C_{17}H_{31}N_3O_2$. Es ist ein schön kristallisiertes Alkaloid; Fp 121 °C. Palustrin ist katalytisch leicht hydrierbar; da es recht instabil ist und z. B. bei der Acylierung leicht verharzt wird, wurde für die Konstitutionsaufklärung das stabilere Dihydro-palustrin verwendet. Es konnte folgende Partialstruktur ermittelt werden:



Der Rest C_4H_9O ist cyclisch gebaut. Er hat für Palustrin die Formel C_4H_7O . Palustrin und Dihydropalustrin sind somit bicyclisch gebaute Alkaloide mit einem Makroring.

Mit durchgreifender Chromsäureoxydation konnten als Spaltstücke Bernsteinsäure, Glycin, β -Alanin und γ -Aminobuttersäure, bei Hofmannschen Abbau, kombiniert mit Hydrierungen und Säurehydrolysen, Trimethylamin, Butylamin, N,N-Methyl-propylputrescin und N,N'-Tetramethyl-trimethylen-1,3-diamin erhalten werden, während bei der Kalischmelze-Abbauprodukte aus Palustrin und N-Methyl-palustrin, wie Ammoniak, Dimethylamin, N-Methyl-tetramethylen-1,4-diamin, Tetramethylendiamin sowie

⁵⁾ Helv. chim. Acta 35, 415 [1952]; 41, 1109 [1958].

Spermidin isoliert wurden. Es ist eigenartig, daß beim Abbau einer pflanzlichen Base eine typisch tierische Base (Spermidin) isoliert werden konnte. Alle Spaltstücke wurden als kristallisierte Derivate identifiziert.

J. KISS, Basel: Über die Isolierung von Culmomasmin, einem peptid-artigen Welkstoff aus den Stoffwechselprodukten von *Fusarium Culmorum* ETH 4229.

Im welkaktiven Kulturfiltrat von *Fus. culmorum* ETH 4229 wurde von Gämänn und Naef-Röhl ein stark wirkendes Welktoxin gefunden. Mitarbeiter von Plattner und Hardeger haben festgestellt, daß das Toxin gegen pH-Änderungen, erhöhte Temperatur und einige Lösungsmittel sehr empfindlich ist. Der peptidartige Welkstoff wurde isoliert.

Adsorb. an Asmit Kulturfiltrat frakt. eluiert mit Methanol Rohwelkstoff (fest) ca. (20 Ew/mg)

Äther-Extraktion

Löslicher Teil (inaktiv) unlös. Teil (aktiv)

Aceton-Extraktion

Löslicher Teil (inaktiv) unlös. Teil (aktiv)

Dimethylformamid Extr.

Unlös. Teil (inaktive Polypeptide) Löslicher Teil (aktiv)

Adsorbiert an Norit-Supra, mit DFA, frakt. Fällung eluiert mit abs. Äther

Culmomasmin (300–480 Ew/mg)

Das Toxin ist unterhalb 0 °C stabil; Ninhydrinprobe ist negativ; Fp 215–218 °C (Zers.); IR-Absorptionsmaxima: 3280, 1725, 1655, 1530, 1250, 1020 cm^{-1} (in Nujol), $pK_a = 5,7$ und $8,4 \pm 0,1$; Sedimentationskonstante: $0,62 \times 10^{-13}$; Aminosäure-Komponente des Culmomasmins: Cys., Leu., Ser., Asp., Glu., Ala., Val., Allo-Ile., Pro., Gly., Thr. und NH_3^+ .

Culmomasmin ist ein etwa 200-mal aktiver Welkstoff als Lycomarasmin oder Fusarinsäure. [VB 308]

Makromolekulares Kolloquium

vom 10. bis 12. März 1960 in Freiburg/Brsg.

F. A. ANDERER, Tübingen: Die Proteinstruktur des Tabakmosaikvirus.

Das Tabakmosaikvirus (TMV) ist ein Nucleoprotein, dessen Struktur gut untersucht ist. Es besteht aus 95 % Protein und 5 % Nucleinsäure. Aus Abbauversuchen und aus der Röntgenstrukturanalyse ergibt sich, daß das Protein einen Hohlzylinder bildet, der durch schraubenförmige Anordnung von Protein-Untereinheiten zustandekommt. In diesen Proteinmantel ist die Ribonucleinsäure (RNS) eingebettet. Die Größe der Protein-Untereinheit wurde durch chemische Methoden sowie durch die Röntgenstrukturanalyse zu etwa 18000 bestimmt.

Es stand jedoch noch eine direkte Messung aus. Zu diesem Zweck wurde das Protein durch Phenol-Extraktion von der Nucleinsäure abgetrennt und durch Fällung mit Methanol aus der Phenol-Phase isoliert. Durch Messung der Sedimentations- und Diffusionskonstanten in 0,1 n NaOH wurde das Molekulargewicht der Protein-Untereinheit zu $18800 \pm 10\%$ ermittelt. Danach wird der Protein-Hohlzylinder durch ungefähr 2200 Protein-Untereinheiten gebildet, die jeweils etwa 160 Aminosäuren enthalten. Die bisherigen Untersuchungen sprechen dafür, daß die Reihenfolge der Aminosäuren in den einzelnen Untereinheiten die gleiche ist.

Eine interessante Frage ist, ob die räumliche Anordnung der Peptidketten im TMV allein durch die Aminosäure-Sequenz bestimmt ist. Wenn dies zutrifft, sollte es möglich sein, die entfalteten Peptidketten wieder in den natürlichen Zustand überzuführen.

Es konnte nun beim TMV-Protein gezeigt werden, daß die Denaturierung unter geeigneten Bedingungen rückgängig gemacht

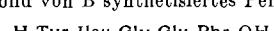
werden kann. Das renaturierte Protein aggregiert zu stäbchenförmigen Teilchen, die denselben Durchmesser wie das native Virus haben. Auch die serologischen Eigenschaften sind denjenigen des nativen Virus angenähert. Außerdem ließ sich dieses renaturierte Protein in Gegenwart infektiöser RNS zum nucleinsäure-haltigen Viruspartikel rekonstituieren, die durch ihre Struktur und Infektiosität vom ursprünglichen Virus nicht zu unterscheiden waren.

TH. WIELAND, Frankfurt/M.: Plastein-aktive Oligopeptide.

Im Anschluß an die vor zwei Jahren geschilderten Versuche zur Isolierung plasteinaktiver einheitlicher Peptide¹⁾ gelang es (mit H. Determann und E. Albrecht), aus „Witte-Peptin“ zwei derartige Substanzen zu erhalten. Die Reindarstellung geschah durch fraktionierte Aceton-Fällung, Chromatographie an Cellulosepulver, kontinuierliche Trägerelektrophorese, Chromatographie an Ionen-austauschern und erneute Papierchromatographie. Die Strukturen der Peptide sind:

- A) H-Met-Thr-Leu-Leu-(Leu,Thr,Val)-Thr-Ser-Met-Leu-OH
B) H-Tyr-Ileu-(Glu,Phe,Gly)(Glu,Ileu)-Phe-OH

Ein nach dem Vorbild von B synthetisiertes Pentapeptid



erwies sich als mit Pepsin polymerisierbar. Bei der Plasteinreaktion mit Pepsin findet keine Umpeptidierung, sondern Wasserabspaltung statt.

¹⁾ Angew. Chem. 70, 315 [1958].

Bei den gebräuchlichen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung von Proteinen durch Messung der Sedimentationskonstante in der Ultrazentrifuge und der Diffusionskonstante, mißt man die Konzentration mit Hilfe optischer Größen (Refraktion, Absorption, Interferenz). Voraussetzung hierfür ist eine Reindarstellung des Proteins. Da das bei Enzymen schwierig ist, haben schon vor längerer Zeit v. Euler, Hedelius und Svanberg (1920) den bei der Diffusion auftretenden Konzentrationsgradienten durch Messung des Aktivitätsgradienten bestimmt. Auch für die Sedimentationsmessung in der Ultrazentrifuge haben Tiselius, Pedersen und Svedberg (1937) sowie Yphantis und Waugh (1956) entspr. Vorschläge gemacht. Ziel der Vortr. war es, Molekulargewichtsbestimmungen von Enzymproteinen mit Hilfe des Aktivitätstestes zu einer Präzisionsmethode auszuarbeiten.

Für die Diffusionsmessung wurde in Anlehnung an Cohen und Bruins (1923) eine aus Glasplatten bestehende Apparatur entwickelt²⁾. Die Sedimentationskonstante wird in der Weise bestimmt, daß man das Enzym in einer normalen analytischen Sektorzelle in einen Bodenbelag von Filtrierpapier hineinsedimentiert und die in der überstehenden Lösung verbleibende Gesamtaktivität in Abhängigkeit von der Zeit und der Beschleunigung mißt. Zugleich kann man in der Zelle auch das optische Verhalten des Proteins (bzw. Proteingemisches) beobachten.

Als Testprotein verwenden wir die Glucose-Dehydrogenase Notatin aus *Penicillium notatum* in verschiedenen Reinheitsgraden. Es läßt sich zeigen, daß man die Diffusionskonstante D und die Sedimentationskonstante s nach diesen Methoden mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 1\%$ bestimmen kann. Die erhaltenen Werte sind vom Reinheitsgrad und Zusätzen (z. B. der 100-fachen Menge Albumin) unabhängig.

Tabelle 1 zeigt die so bestimmten Konstanten von Notatin und einer Glucose-Dehydrogenase DeeO aus dem Takamine Laboratorium Clifton, USA, die aus *Aspergillus* hergestellt wurde. Man sieht, daß sich diese beiden Enzyme gleicher Wirkung in ihren molekularen Konstanten erheblich unterscheiden. Molekulargewicht und Achsenverhältnis sind beim *Aspergillus*-Enzym um rund das eineinhalbache größer als beim Notatin.

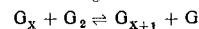
Herkunft	<i>Penicillium notatum</i>	<i>Aspergillus</i>
$D_{20} \cdot 10^7$	5,10	4,10
$s_{20} \cdot 10^{19}$	6,62	7,37
M	142000	197000
f/f_0	1,10	1,23
l/d^*	2,8	4,7

*) Unter Vernachlässigung der Hydratation.

Tabelle 1. Konstanten zweier Glukosedehydrogenasen ($p_H = 5,6$)

G. V. SCHULZ, H. E. KELLER und G. MÜCKE, Mainz: Über Amylomaltase.

Das von Monod und Mitarbeitern 1951 entdeckte Enzym Amylomaltase baut nach der Gleichung



Amylose (vom Polymerisationsgrad x) aus Maltose G_2 unter Abspaltung von Glucose G auf. Die Reaktion ist dadurch bemerkenswert, daß die geknüpfte und die gespaltene Bindung identisch sind (α -glucosidische Bindungen zwischen Glucose-Resten) und daß keine Veränderung der Molzahl eintritt. Es ist daher zu erwarten, daß die thermodynamischen Größen ΔG , ΔH und ΔS bei dieser Reaktion sehr nahe gleich 0 sind und daß die Gleichgewichtskonstante

$$K_x = [G]/[G_2]$$

wegen $\ln K_x = -\Delta G/RT$ in der Größenordnung von 1 liegt, und ferner nur schwach von x abhängt. Trotzdem ist es möglich, mit Hilfe dieser Reaktion Amylosen beliebig hohen Polymerisationsgrades zu erhalten, wenn man die gebildete Glucose quantitativ aus dem System entfernt.

Vortr. gewannen das Enzym aus einem adaptierten Stamm von *Escherichia coli* in einer angereicherten aber noch stark verunreinigten Form. Mit Hilfe der im vorstehenden Referat geschilderten Methoden bestimmten Vortr. die Sedimentationskonstante zu $s_{20} = 8,4 \cdot 10^{-3}$ und die Diffusionskonstante zu $D = 4,5 \cdot 10^{-7}$. Daraus ergibt sich bei Annahme einer mittleren Dichte für das Protein das Molekulargewicht zu ca. 180000. Die Molekülfestgestalt weicht nicht stark von der Kugelform ab. Das Wirkungsoptimum des Enzyms liegt bei $p_H = 6,8$.

Die Gleichgewichtslage wurde in Anwesenheit von relativ niedermolekularem Amylose (Primer) bei 2 °C, 8 °C und 28 °C, beim pH-Optimum des Enzyms bestimmt, wobei Werte erhalten werden,

²⁾ G. V. Schulz, D. Laue u. O. Bodmann, Makromolekulare Chem. 31, 75 [1959].

die mit den obigen thermodynamischen Voraussagen gut übereinstimmen. Auch ohne Primer ist das Enzym in der Lage, aus Maltose längere Ketten aufzubauen. Man erhält dabei mittlere Polymerisationsgrade im Größenbereich 3 bis 4.

W. BURCHARD und E. HUSEMANN, Freiburg/Br.: Vergleichende Strukturanalyse von Cellulose- und Amylose-carbanilaten in Lösung.

Cellulose- und Amylose-carbanilate sind isomere Ketten, die sich nur in ihrer Bindungsart unterscheiden. Ihre Strukturunterschiede wurden mit Hilfe von Lichterstreuungs- und Viscositätsmessungen in verdünnten Aceton-Lösungen im wesentlichen aufgeklärt.

Die Abhängigkeit der Trägheitsradien vom Molekulargewicht läßt sich empirisch durch die Beziehung $\langle R^2 \rangle = CM^{1+\epsilon}$ beschreiben (Cellulose: $\epsilon = 0,26$; Amylose: $\epsilon = 0,32$). Nach den vorhandenen Theorien berechnet sich der Trägheitsradius eines realen Knäuels zu $\langle R^2 \rangle = \langle R_0^2 \rangle (1 + \frac{131}{105} z \dots)$, wobei $\langle R_0^2 \rangle$ der quadratische Trägheitsradius eines idealen Knäuels ist. Es wird eine Beziehung zwischen dem Exponenten ϵ und dem Parameter z abgeleitet, der den Einfluß des Lösungsmittels auf die Struktur beschreibt. Damit ist es möglich, z und $\langle R_0^2 \rangle$ zu berechnen. Aus $\langle R_0^2 \rangle$ läßt sich weiterhin die Rotationsbehinderung der Kettenglieder um ihre Bindungen berechnen. Cellulose- und Amylose-carbanilate besitzen demnach in einem indifferenten Lösungsmittel etwa die gleichen Beweglichkeiten der Kettenglieder, obwohl die Trägheitsradien bei der Cellulose um 50 % größer sind als bei der Amylose. Es wird gezeigt, daß dies eine Folge der Unterschiede in β - und α -Bindung ist.

Die Abhängigkeit der Viscositätszahlen vom Molekulargewicht wird durch die Theorie von Kurata und Yamakawa recht gut erfaßt.

Die zweiten Virialkoeffizienten werden mit den oben bestimmten Werten von z und $\langle R_0^2 \rangle$ nach der Theorie von Casassa und Markovitz berechnet. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist bei den Amylose-Derivaten recht gut; bei den Cellulose-Derivaten verläuft die theoretische Kurve etwas zu tief.

J. VOSS, Wiesbaden-Biebrich: Über die Fraktionierung von Celluloseanthogenat.

Viscosen läßt sich nach starker Verdünnung mit Wasser bei 0 °C durch Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung ohne Zersetzung des Celluloseanthogenats fraktionieren. Mit Hilfe weiter entwickelter analytischer Methoden gelingt es, in diesen Fraktionen den Substitutionsgrad (γ -Wert) und Durchschnittspolymerisationsgrad (DP) mit hoher Genauigkeit zu bestimmen. Hierbei hat sich gezeigt, daß bei den in üblicher Weise hergestellten Viscosens schon nach kurzer Zeit über alle Fraktionen die γ -Zahl praktisch den gleichen Wert aufweist und die Fraktionierung daher ausschließlich nach fallendem DP vor sich geht. Bei Mischungen von Viscosens mit unterschiedlichem γ -Wert tritt im Laufe der Reifung eine Umesterung und damit allmäßliche Vereinheitlichung des γ -Wertes ein, so daß dieser am Ende der Reifung über alle Fraktionen ebenfalls konstant ist. Werden derartige Viscosens vor der Vereinheitlichung des γ -Wertes fraktioniert, so wird die Fällung sowohl durch den γ -Wert als auch durch den DP beeinflußt. Der Einfluß des ersten überwiegt. Die so erhaltenen DP-Verteilungskurven unterscheiden sich in charakteristischer Weise von den nach der Cellulosenitrat-Fraktioniermethode erhaltenen. Nach dem vorliegenden Verfahren wurde eine größere Anzahl von Zellstoffen untersucht. Gegenüber der Fraktionierung von Organoxanthaten besitzt die neue Methode den Vorteil, daß Viscosens noch bei sehr niedrigen γ -Werten fraktioniert werden können.

A. CONIX, Mortsel/Belgien: Beziehungen zwischen chemischer Struktur und physikalischen Eigenschaften bei neuen linearen Polykondensaten.

Man hat im letzten Jahrzehnt des öfteren versucht, Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und dem thermischen Verhalten hochpolymerer Stoffe festzulegen (Hill und Walker, Bunn, Stuart, Mark). Insbesondere wurde die Symmetrie der Grundeinheit oft zur Deutung des Schmelzpunktes gewisser Polymere herangezogen, wie des Polyäthylen-terephthalats im Vergleich zu Polymeren mit geringer Symmetrie wie dem Polyester der Isophthalsäure und der o-Pthalsäure. Nachdem Wege gefunden wurden, die es erlauben die homologe Reihe der Polymethylen-isophthalate in kristallinem Zustand zu erhalten, konnten nun die kristallinen Schmelzpunkte dieser Polykondensate bestimmt werden. Bei einigen Polyestern dieser Reihe sind durch Messungen der Schmelzpunktserniedrigung mit Hilfe der Floryschen Theorie die Schmelzwärme und Schmelzentropie berechnet worden. Es läßt sich also eindeutig beweisen, daß die niedrigen Schmelzpunkte der Polyisophthalate auf die hohen Werte der Schmelzentropien zurückzuführen sind.

Die Synthese einiger neuer Polykondensate des Bisphenols mit isomerer Phthalsäure erlaubt es, interessante Vergleiche zu ziehen. So stellt es sich heraus, daß die Einfriertemperaturen der isomeren Polybisphenol-phthalate nur unbedeutend von der Symmetrie der Grundeinheiten abhängig sind.

Die Einfriertemperaturen aromatischer Polysulfonate sind stets niedriger als diejenigen, die bei vergleichbaren Polyphenylcarbonsäureestern festgestellt wurden.

H. CHERD RON und W. KERN, Mainz: *Der Abbau von Polyoxymethylenen.*

Nach einer kurzen Zusammenfassung der grundlegenden Arbeiten Staudingers über die Polymerisation des Formaldehyds und die Eigenschaften der Polyoxymethylene wurden eigene Arbeiten über den thermischen und hydrolytischen Abbau verschieden hergestellter Polyoxymethylene besprochen. Hiernach kommen für den Abbau von Polyoxymethylenen im wesentlichen drei Reaktionen in Betracht.

1. Depolymerisation, ausgehend von endständigen OH-Gruppen,
2. autoxydative Spaltung mit anschließender Depolymerisation (oberhalb 160 °C) und
3. Hydrolyse.

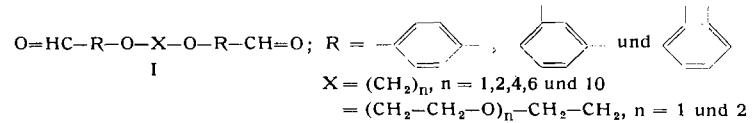
Es ist experimentell möglich, diese einzelnen Abbaureaktionen getrennt zu untersuchen.

Die Depolymerisation von Polyoxymethylenen läßt sich verhindern, wenn man die OH-Endgruppen blockiert. Das wird erreicht durch Umsetzungen an fertigen Polymeren (z. B. mit Essigsäureanhydrid, wodurch Acetat-Endgruppen eingeführt werden) oder durch Zugabe von ionischen Überträgern direkt bei der Polymerisation. Autoxydation und Hydrolyse lassen sich durch Zugabe von Antioxydantien bzw. basischen Stabilisatoren verhindern.

G. GREBER, Freiburg/Brsg.: *Über cyclische und polymere Schiffssche Basen.*

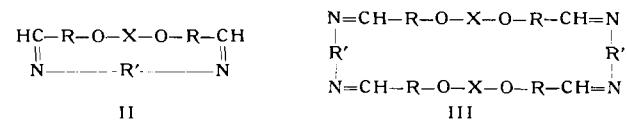
Es wurde untersucht, inwieweit die Umsetzung von aromatischen Dialdehyden mit aliphatischen Diaminen zur Darstellung makromolekularer Poly-Schiffsscher Basen verwendbar ist.

Hierzu wurden zunächst aus p-, m- und o-Hydroxybenzaldehydkalium (letzteres mitbearbeitet von W. Oschmann) und $\omega\omega'$ -Dihalogen-alkanen die Ätherdialdehyde I dargestellt:



Bei der Polykondensation dieser Dialdehyde bzw. von Terephthalaldehyd mit aliphatischen Diaminen entstanden überwiegend niedermolekulare Poly-Schiffssche Basen mit einem mittleren Polykondensationsgrad nicht über 10.

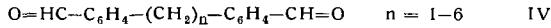
In einigen Fällen bildeten sich dagegen vielgliedrige cyclische Schiffssche Basen II und III,



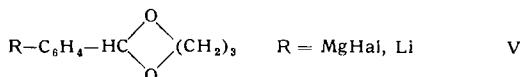
die zu den sekundären Aminen reduziert werden konnten.

Die cyclischen Schiffsschen Basen gehen teils beim Erhitzen in Lösungsmitteln, teils beim Schmelzen in makromolekulare Schiffssche Basen über. Diese sind nur in festem Zustand stabil. In Lösung tritt schon bei Zimmertemperatur ein rascher Abbau unter Rückbildung der zugrundeliegenden cyclischen Schiffsschen Basen ein.

Für weitere Umsetzungen interessierten u. a. Dialdehyde der Formel IV, in denen die Benzaldehyd-Reste nicht über Sauerstoff-Atome, sondern direkt mit der Akylen-Brücke verknüpft sind:



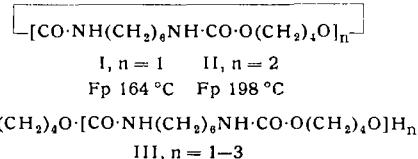
Zu ihrer Darstellung (mitbearbeitet von W. Oschmann) wurde die Grignard- bzw. die Lithium-Verbindung des cyclischen Halo-



gen-benzaldehydacetals V mit $\omega\omega'$ -Dihalogenalkanen umgesetzt und aus den hierbei erhaltenen Acetalen die Aldehyde durch Ansäuern gewonnen.

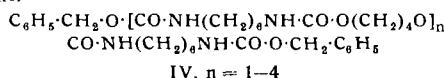
H. ZAHN und M. DOMINIK³), Aachen: *Neues aus der Oligomeren-Chemie.*

Aus technischem Polyurethan (Hexandiisocyanat-(1,6) und Butandiol-(1,4)) wurden das cyclische Monomere und Dimere (I, II) sowie die ersten drei Glieder der polymerhomologen Diol-Reihe III isoliert:



Die beiden Ring-Oligomeren I und II wurden nach dem Verfahren von Stetter und Marx⁴) aus dem Bis-chlorkohlensäureester des Butandols bzw. monomeren Diols (III, $n = 1$) und Hexamethylenediamin mit Ausbeuten von 54 bzw. 42 % synthetisiert.

Die linearen Verbindungen (III) wurden nach der Vorschrift von Kern und Thoma⁵) gewonnen. An neuen Derivaten wurden die Diacetate, die Dicyclohexyl-urethane sowie Bis-chlorkohlensäureester dargestellt. Aus letzteren gelangt man durch Umsatz mit Monocarboxyhexamethylenediamin zu den Dicarboxyhexamethylenediaminen (IV), die nach Umsatz mit HBr/Eisessig in die Diamin-dihydrobromide übergehen. Alle Verbindungen wurden infrarotspektroskopisch, röntgenographisch und viscosimetrisch untersucht.



H. KÄMMERER, Mainz: *Über die Struktur eines räumlich gebauten, aus 2,4,6-Tri-(hydroxymethyl)-phenol erhaltenen Polykondensates.*

Sowohl 2,6-Di-(hydroxymethyl)-4-methylphenol (I) als auch 2,4-Di-(hydroxymethyl)-6-methylphenol ergeben unter geeigneten Kondensationsbedingungen Poly-dibenzyläther-Ketten. Dies kann durch die quantitative Bestimmung der bei der Polykondensation erhaltenen Abspaltungsprodukte und durch die quantitativ verfolgte Hydrolyse der Polykondensate mit gasförmigem HBr gezeigt werden. Zudem lassen sich aus Polykondensaten von I höchstens 2 % einer ringsförmig gebauten Verbindung abtrennen.

Diese Ringverbindung (II) enthält vier p-Kresol-Bausteine, die über vier Dimethylenäther-Brücken verknüpft sind, wobei die Brücken o-Stellungen zu phenolischen Hydroxyl-Gruppen einnehmen. Nach diesen Befunden ist bei aus 2,4,6-Tri-(hydroxymethyl)-phenol erhaltenen Polykondensaten zu erwarten, daß über Dimethylenäther-Brücken verknüpfte Phenol-Bausteine ein räumliches Netzwerk bilden. Das wird durch entsprechende Versuche wie bei der Polykondensation von I bestätigt. Setzt man die üblichen Atomabstände und Bindungswinkel in Rechnung, d. h. baut man mit Stuart-Kalotten Modelle, so sollten in dem räumlich gebauten Netzwerk neben II entsprechenden Vierringen auch Dreif-, Fünf-, Sechs- und höhere Ringe vorkommen können. Außerdem sind regelmäßige Strukturen konstruierbar, darunter eine adamantanähnlich gebaute Verbindung, eine „Band“, „Waben“- und daraus abgeleitete räumliche Strukturen. Auch über ein räumliches, statistisch unregelmäßig gebautes Polykondensat können Angaben gemacht werden. Schließlich ist eine Strukturbeschreibung des räumlich gebauten Polykondensates möglich, die sich auf die Ergebnisse der quantitativ verfolgten Polykondensation stützt und die sterischen Betrachtungen einbezieht.

G. BIER, Frankfurt/M.-Höchst: *Beitrag zur Olefin-Polymerisation mit Ziegler-Katalysatoren⁶.*

Bei der Polymerisation von Vinyl-Verbindungen dauert das Wachstum einer einzelnen Kette im allgemeinen nur kurze Zeit, z. B. einige Sekunden. Für die Polymerisation von Propylen mit Ziegler-Katalysatoren hat Natta⁷) festgestellt, daß die Dauer der wachsenden Polymerketten bei etwa 70 °C unterhalb der Größenordnung von Minuten liegt. Vorr. hat etwas später bei der Untersuchung über die Polymerisation des Propylens gefunden⁸), daß

³) M. Dominik: „Isolierung, Synthese und Charakterisierung einiger Oligomeren aus Hexandiisocyanat-1,6 und Butandiol-1,4, Dissertation, Aachen 1959.

⁴) H. Stetter u. J. Marx, Liebigs Ann. Chem. 607, 59 [1957].

⁵) W. Kern u. W. Thoma, Makromolekulare Chem. 11, 10 [1953].

⁶) K. Ziegler, Angew. Chem. 67, 541 [1955].

⁷) G. Natta, I. Pasquon u. E. Giachetti, Makromolekulare Chem. 24, 258 [1957].

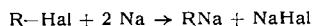
⁸) G. Bier, Vortrag in Bad Nauheim am 21. 4. 1958, Tagung der GDCh-Fachgruppe „Kunststoffe u. Kautschuk“, Kunststoffe 48, 354 [1958]; vgl. auch Angew. Chem. 70, 409 [1958].

manche eigenen Resultate mit einer längeren Lebensdauer, als von *Natta* angegeben, besser übereinstimmen würden. In einer neuen Arbeit gibt *Natta*⁹⁾ eine mittlere Lebensdauer von 4 bis 8 min bei einer Polymerisations-Temperatur von 70 °C an. Da nach *Natta* das Molekulargewicht bei Polymerisationen oberhalb Atmosphärendruck und unterhalb 80 °C nur unbedeutend schwankt, war eine stärkere Abhängigkeit der einzelnen Prozesse von der Temperatur nicht zu erwarten.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen unter Verwendung speziell entwickelter Kontakte wurde gefunden, daß die Lebensdauer wachsender Ketten viel länger sein kann, als bisher in der Literatur diskutiert wurde. Sie kann bei 50 °C viele Stunden betragen und bei Zimmertemperatur viele Tage oder Wochen. Bei Verwendung eigener Kontakt-Aktivatorsysteme findet im Gegensatz zu den von *Natta* verwendeten Kontakt-Aktivatorsystemen keine Kettenübertragung durch die metall-organische Verbindung statt. Das Wachstum wird durch eine Disproportionierung beendet, wobei eine neue Kette gestartet wird. Durch spezielle Versuche wurde die lange Lebensdauer nachgewiesen. Man kann durch geeignete Temperaturführung die Disproportionierungsreaktion begünstigen und kürzere Ketten herstellen. Den gleichen Effekt erzielt man mit Kettenüberträgern. Der Befund der langen Wachstumsdauer bei der Polymerisation von Olefinen hat theoretische und praktische Konsequenzen.

D. BRAUN, M. HERNER und W. KERN, Darmstadt und Mainz: Zur stereospezifischen Polymerisation von Styrol mit natrium-organischen Verbindungen.

Alkylnatrium-Verbindungen lösen bei niedrigen Temperaturen die Polymerisation von Styrol aus, wobei isotaktisches Polystyrol entsteht. Die Initiatoren werden üblicherweise nach



hergestellt. Dabei kann der Rest R sowohl linear (n-Butyl- bis n-Hexadecylnatrium) als auch verzweigt (z. B. Diethyl-methyl-Na und Isoamyl-Na) sein, was ohne Einfluß auf die Stereospezifität der erhaltenen Polymerate ist. Für den stereospezifischen Polymerisationsablauf ist die Anwesenheit von anorganischen Salzen (NaHal) nicht erforderlich. Dies folgt aus Polymerisationsversuchen, in denen die natrium-organischen Verbindungen durch Spaltung von Diallyläther mit Natrium bzw. aus Dialkylquecksilber und Natrium erhalten wurden.

Die stereospezifische Polymerisation mit den genannten Systemen läuft an der festen Initiatoroberfläche ab. Die erhaltenen Polymeren unterscheiden sich in ihrer Kristallinität kaum von mit Aluminiumtrialkyl/Titanhalogenid-Mischkatalysatoren erhaltenen Polystyrolen und sind den mit Alfinkatalysatoren erhaltenen Polystyrolen in der Kristallinität stark überlegen.

U. BAUMANN, H. SCHREIBER, G. SCHRÖDER und K. TESSMAR, Darmstadt: Polymeranaloge Umsetzungen an taktischem Polymethyl-methacrylat.

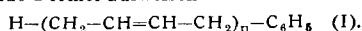
Ausgehend von isotaktischen und syndiotaktischen Polymethyl-methacrylaten wurde eine Reihe von polymeranalogen Umsetzungsprodukten hergestellt und ihre IR-Spektren verglichen.

Durch Alkoholyse der Polymethyl-methacrylate mit Dodecylalkohol bei 300 °C entstehen die entsprechenden Dodecylester, deren IR-Spektren die gleichen für die Taktizität kennzeichnenden Unterschiede aufweisen wie die der Methylester.

Die Verseifung der Polymethyl-methacrylate mit wäßrigem Alkali bei 220 °C führt zu den Polymethacrylsäuren, deren Ammoniumsalze beim Erhitzen in wäßriger Lösung auf 220 °C in die Polydimethacrylimide umgewandelt werden können. Weiter können durch Erhitzen der Polymethyl-methacrylate mit wäßrigem Methylamin auf 240 °C die Polydimethacryl-N-methylimide und durch Reduktion mit Lithium-aluminium-hydrid die zugehörigen Polymethacrylalkohole gewonnen werden. Die IR-Spektren werden diskutiert.

H. WEBER, Marl: Beitrag zur ionischen Polymerisation des Butadiens.

Beim Einleiten von Butadien-(1,3) in Lösungen von Alkyl-aluminium-chloriden, z. B. Äthyl-aluminium-sesquichlorid, in Isopropyl-cyclohexan (IPCH) oder Benzol tritt bei Raumtemperatur nur eine geringe Umsetzung ein. Beim Zusatz von tert.-Butylchlorid erhält man in Isopropyl-cyclohexan Polybutadiene mit überwiegend 1,4-trans-Anteilen. In Benzol entstehen Oligomere (Telomere) mit Molgewichten unter 500, die nach dem IR-Spektrum folgende Formel aufweisen:



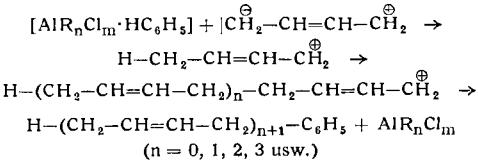
Die Verbindungen mit $n=1$ und 2 konnten in reiner Form isoliert werden (für $n=1$: $Kp_{20}=82^\circ\text{C}$, $n_D^{20}=1,5120$; für $n=2$: $Kp_2=100^\circ\text{C}$,

⁹⁾ G. Natta, J. Polymer. Sci. 34, 40 [1959].

$n_D^{20}=1,5198$). Unter gleichen Bedingungen gibt AlCl_3 Umsetzungsprodukte, die monosubstituierte Benzol-Kerne und praktisch keine Doppelbindungen mehr enthalten, aus denen sich die Verbindung

$C_6H_5-CH_2-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_3$ ($Kp_2=122^\circ\text{C}$, $n_D^{20}=1,5524$) isolieren läßt. In Alkylaromaten verläuft, wie Schleimer dann fand, eine gleicheartige Umsetzung des Butadiens in Gegenwart von Äthyl-aluminium-sesquichlorid oder Äthyl-aluminium-dichlorid auch ohne tert.-Butylchlorid. Es gelang die Darstellung von Verbindungen der Formel $H-(CH_2-CH=CH-CH_2)_n-Ar$ (II), Doppelbindungen in trans-Stellung mit $n=1$ im Falle des Toluols mit Ausbeuten von 12 %, bei o-Xylool mit 24 %, bei m-Xylool mit 24 % und bei p-Xylool mit 16 %. Die Formeln wurden durch Analysen und IR-Spektrum, der Ort der Substitution im Kern durch Identifizierung der Oxydationsprodukte sichergestellt.

Geringe Zusätze von CoCl_2 oder TiCl_4 wirken sich in Xylolen nicht aus. In Benzol wird die Umsetzung zu I dagegen durch CoCl_2 -Zusatz von der Polymerisation zu 1,4-eis-Polybutadien¹⁰⁾ und durch TiCl_4 -Zusatz von der Bildung des cis,trans,Cyclo-dodecatriens-(1,5,9)¹¹⁾ überspielt. Ein modifizierter kationischer Bildungsmechanismus, der zu den Verbindungen der Formeln I und II führt, wird diskutiert (vereinfacht)¹²⁾:



H.-W. SCHNECKO und W. KERN, Mainz: Über die Co-Autoxydation von Linolsäuremethylester und Dimethylbutadien.

Linolsäuremethylester und Dimethylbutadien, deren Reaktionsverhalten und -produkte bei getrennter Autoxydation gut bekannt sind, wurde gemeinsam autoxydiert. Die Messung der Sauerstoff-Aufnahme in der Apparatur nach Kern und Willersinn zeigte, daß die Sauerstoff-Aufnahme und damit die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung teilweise sehr erheblich über der Summe der Aufnahmen beider Einzelsubstanzen liegen. Daß in der Tat beide Partner beschleunigt autoxydieren, konnte durch nachträglichen $\text{Cu}(\text{II})$ -octoat-Zusatz gesichert werden. Das unterschiedliche Verhalten der Cu-Verbindung gegenüber beiden Substanzen wurde auch bei der gemeinsamen Autoxydation wiedergefunden.

Zur präparativen Aufarbeitung diente die Gegenstromverteilung. Auf Grund der unterschiedlichen Verteilungskoeffizienten lassen sich polymeres Dimethylbutadien-peroxyd, Linolsäuremethylester und Linolsäuremethylester-hydroperoxyd voneinander trennen, sofern sie nebeneinander bei der Autoxydation entstehen. Die Reaktionsprodukte der gemeinsamen Autoxydation zeigen jedoch gänzlich andere Verteilungskurven, so daß die Annahme, daß tatsächlich Co-Autoxydation stattfindet, d. h. gekreuzte Reaktionsketten auftreten, erhärtet wird.

G. SMETS und R. GOOSSENS, Löwen/Belgien: Copolymerisation und Telomerisation von Allyl-Derivaten.

Bei der Copolymerisation von Allylchlorid mit Styrol und Methylmethacrylat sind die beiden Monomeren genügend reaktionsfähig, um mit den durch Resonanz stabilisierten Radikalen eine neue wachsende Kette zu starten. Die Telomerisation von Allylchlorid mit Bromtrichlormethan verläuft gleichfalls normal und die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Quadratwurzel der Monomerenkonzentration.

Die relative Reaktivität des Allylchlorids ist verglichen zu der von Styrol und Methylmethacrylat gering sowohl bei der Polymerisation als auch der Telomerisation. Von einer zehnfach größeren Allylchlorid-Konzentration an, im Vergleich zu den Vinylmonomeren-Konzentrationen, wird Allylchlorid ins Copolymer eingebaut und nimmt teil an der kompetitiven Telomerisation. Bei der Telomerisation gibt es nur das 1/1-Additionsprodukt mit Allylchlorid. Bei höherer Allylchlorid-Konzentration ist die Telomerisationsgeschwindigkeit viel größer als mit den beiden Vinylmonomeren, im Gegensatz zu den Polymerisationsreaktionen.

Die Kettenübertragungskonstante mit Bromtrichlormethan ist 27 für Allylchlorid, 7 für Styrol und 4 für Methylmethacrylat. Die Kettenübertragungskonstante des Allylchlorids im Verlauf der Polymerisation von Styrol und Methylmethacrylat beträgt $2 \cdot 10^{-3}$ beziehungsweise $0,65 \cdot 10^{-3}$.

¹⁰⁾ Montecatini, Belg. P. 573 680, 575 507 u. Goodrich-Gulf, Belg. P. 575 671.

¹¹⁾ Studiengesellschaft Kohle m.b.H., DBP. 1050 333; G. Wilke, Angew. Chem. 69, 397 [1957].

¹²⁾ Vgl. C. G. Overberger u. Mitarb., J. polymer. Sci. 16, 283 [1955]; 31, 235 [1958].

Methylenmalonsäure-diäthylester konnte durch wiederholte Reinigung und anschließende Depolymerisation des Polymeren in für Polymerisationszwecke brauchbarer Reinheit erhalten werden.

Das Monomere polymerisiert spontan und mit großer Geschwindigkeit unter Selbsterwärmung. Diese spontane Polymerisation muß nach einem basenkatalysierten Anionen-Mechanismus verlaufen, denn sie läßt sich mit geringsten Mengen sauer wirkender Substanzen, wie Phosphorsäure, Trichloressigsäure, Borfluoridätherat oder Schwefeldioxyd unterbinden, während sie von schwächeren Säuren wie Essigsäure oder Hydrochinon nur verzögert wird. Andererseits löst der Zusatz von Basen wie Natriumalkoholat, Triäthylamin oder Pyridin auch in inhibierten Monomeren augenblicklich eine äußerst rasche Polymerisation aus. In Wasser suspendiertes Monomeres bedeckt sich mit einem dünnen Polymerfilm, sobald das Wasser alkalisch gestellt wird.

Lösungsmittel mit aktiven Wasserstoff-Atomen, wie Methanol oder Malonester, wirken im Gegensatz zu den anderen als starke Kettenüberträger, was auf einen Protonenübertragungsmechanismus hinweist.

Das mit Phosphorsäure inhibierte Monomere kann mit Peroxydkatalysatoren nach einem Radikalmechanismus polymerisiert werden. Diese Polymerisationen verlaufen entsprechend dem Katalysatorzerfall langsam. Die erhaltenen Polymerisationsgrade liegen bei beiden Mechanismen in der gleichen Größenordnung.

Die Polymeren lassen sich durch Erwärmung auf 200–250 °C unter 15 mm Hg depolymerisieren. Zusatz geringer Mengen basischer Substanzen, wie Alkalimetalle, deren Hydroxyde, Alkoholate, Phenolate, Amide oder Hydride katalysiert die Depolymerisation und setzt die Depolymerisationstemperatur bis zu 70 °C herunter. Diese Erscheinung wird durch die Rückbildung „lebender“ Ketten erklärt.

H. GERRENS und E. KÖHNLEIN, Ludwigshafen: Vergleichende Untersuchungen über die Kinetik der Emulsionspolymerisation von Styrol, Kernmethylstyrol und Kerndimethylstyrol.

Die Kinetik der Emulsionspolymerisation der drei Monomeren mit $K_2S_2O_8$ als Initiator und Amphoseife als Emulgator wurde nach früher¹³⁾ beschriebenen Methoden untersucht. Die Theorie von Smith und Ewart ergibt die Gleichungen

$$v_{Br} = k_w \cdot N \cdot c_M \cdot \bar{n} \quad (1) \quad \text{und} \quad N = \text{const.} \left(\frac{c_s}{\mu} \right)^{2/5} (a_s \cdot c_s)^{3/5} \quad (2)$$

Dabei sind v_{Br} = Bruttoreaktionsgeschwindigkeit, k_w = Wachstumskonstante, N = Teilchenzahl, c_M = Monomerkonzentration und \bar{n} = mittlere Radikalkonzentration im Latexteilchen. $\mu = f \cdot 2 \cdot k_i \cdot c_{Kat}$ ist die Radikalbildungsgeschwindigkeit und

$$\mu = \frac{dv}{dt} = \text{const.}' \cdot k_w \cdot c_M \cdot \bar{n} \quad (3)$$

die Volumenwachstumsgeschwindigkeit eines Latexteilchens; const., const.' und a_s sind Konstanten.

Bei allen drei Monomeren ist $v_{Br} \sim c_s^{3/5}$ und $v_{Br} \sim c_{Kat}^{2/5}$, wie die Theorie es verlangt. Aber nur Styrol zeigt die gleiche Abhängigkeit auch für N , während beim Kernmethylstyrol $N \sim c_s^{0.72}$ und $N \sim c_{Kat}^{0.18}$ und beim Kerndimethylstyrol $N \sim c_s$ und $N \sim c_{Kat}^{0.09}$ gefunden werden. Nach einer neuen Methode¹⁴⁾ wird \bar{n} bestimmt und nur beim Styrol zu ≈ 0.5 und unabhängig von N , c_s und c_{Kat} gefunden, wie es die Theorie für schnellen Abbruch zwischen zwei im gleichen Latexteilchen befindlichen Radikalen verlangt. Beim Kernmethylstyrol liegt \bar{n} zwischen 0,6 und 2,1 und beim Kerndimethylstyrol ist $\bar{n} > 2.4$. Die Ursache für die höhere Radikal-Konzentration \bar{n} ist ein vom Styrol zum Kerndimethylstyrol langsamer werdender Kettenabbruch, der auf sterische Hinderung durch die Methyl-Gruppe zurückzuführen ist. Die Abweichungen von Gl. (2) bei den substituierten Styrolen erklären sich damit, daß \bar{n} und daher nach Gl. (3) auch μ nicht mehr unabhängig von c_s und c_{Kat} sind. \bar{n} und μ steigen mit c_{Kat} und daher nimmt nach Gl. (2) N weniger stark als $\sim c_{Kat}^{2/5}$ zu. Mit steigender Emulgatorkonzentration c_s nehmen \bar{n} und μ ab, N steigt deshalb stärker an als $\sim c_s^{3/5}$.

K. NACHTIGALL und G. MEYERHOFF, Mainz: Zur Thermodiffusion von Hochpolymeren.

Mit einer konvektionsfreien Thermodiffusionszelle wurden Diffusionskoeffizienten und Soret-Koeffizienten am System Polystyrol-Toluol bei 20 °C bestimmt. Eine von Bierlein, Finch und Bowers vorgeschlagene optische Anordnung nach Gouy wurde zur Er-

¹³⁾ E. Bartholomé, H. Gerrens, R. Herbeck u. H. M. Weitz, Z. Elektrochem. 60, 334 [1956].

¹⁴⁾ H. Gerrens, Angew. Chem. 71, 608 [1959].

mittlung des Konzentrationsgradienten benutzt, um die beiden Koeffizienten zu bestimmen.

Die Diffusionskoeffizienten stimmen gut mit den Meßwerten bei freier Diffusion überein. Die Soret-Koeffizienten steigen mit zunehmendem Molekulargewicht und fallender Konzentration an; sie sind niedriger als die bei Emery und Drickamer angegebenen Werte, die bei einer um 2 Größenordnungen höheren Temperaturdifferenz bestimmt worden sind. Die thermischen Diffusionskoeffizienten sind bei höheren Konzentrationen ($c > 10 \text{ g/l}$) nahezu unabhängig vom Molekulargewicht und Konzentration.

Die gefundenen Diffusionskoeffizienten und Soret-Koeffizienten lassen sich nach Alexander durch die Virialkoeffizienten des osmotischen Druckes in eine lineare Beziehung zueinander bringen. Die Neigung der sich ergebenden Geraden ist ein Maß für die Einzel-Überführungswärme des Lösungsmittels, während der Ordinatenabschnitt die Einzel-Überführungswärme des Polymeren angibt. Die Einzel-Überführungswärme des Toluols erwies sich zwischen $M = 4 \cdot 10^4$ und $M = 3 \cdot 10^6$ als unabhängig vom Molekulargewicht. Für die Überführungswärme des Polystyrols finden wir Proportionalität zum Molekulargewicht.

J. HENGSTENBERG und F. KÄSBAUER, Ludwigshafen/Rh.: Präparative Fraktionierung von Hochpolymeren aus konzentrierten Lösungen.

Die Entmischung von Lösungen polymer-uneinheitlicher makromolekularer Substanzen in zwei flüssige Phasen hängt von der Struktur und Größe der gelösten Moleküle, den Lösungsmittel-eigenschaften, der Temperatur sowie der Konzentration der Komponenten ab. Die für eine Fraktionierung wichtigen Konzentrationsverhältnisse der Makromoleküle in den beiden Phasen lassen sich aus der Flory-Hugginsschen Zustandsgleichung und den von G. V. Schulz, Flory, Scott und Tompa angegebenen Gleichungen annähernd berechnen. Hierbei wird allerdings vorausgesetzt, daß die Lösungsmittel einheitlich sind. Wie einheitliche Lösungsmittel verhalten sich auch solche Gemische, für die bei der Phasentrennung keine Konzentrationsänderung der Lösungsmittel-Komponenten eintritt. Am Polystyrol wurde gezeigt, unter welchen Bedingungen mit 2- bis 10-proz. Ausgangslösungen in einem Gemisch von Methyläthylketon und Aceton verschiedener Zusammensetzung eine Entmischung in zwei flüssige Phasen auftritt. In diesem System ist die Forderung nach der Konstanz der Lösungsmittelzusammensetzung in beiden Phasen mit guter Näherung erfüllt. Die bei mehrfach wiederholten Phasentrennungen erhaltenen Fraktionen werden auf ihre polymolekulare Einheitlichkeit mittels einer Nachfraktionierung nach dem Verfahren von Desreux und durch Trübungstitration untersucht. Außerdem wird das Verhältnis M_w/M_n durch kombinierte Ultrazentrifugen- und Viscositätsbestimmungen sowie osmotische Messungen ermittelt. Es ergibt sich, daß man in der Nähe des Flory-Punktes aus relativ konzentrierten Lösungen bei richtiger Einstellung der Lösungsmittelzusammensetzung und geeigneten Verhältnissen der Phasen-Volumina mit geringem Aufwand Fraktionen in größerer Menge erhalten kann. Es wurden so Fraktionen bis zu 1 kg hergestellt, deren Schärfe für technologische Untersuchungsmethoden bei weitem ausreicht. Bei mehrfacher Wiederholung des Trennungsverfahrens gelingt es auch, mittlere Fraktionen auszuschneiden, deren Uneinheitlichkeit ($U = \frac{M_w}{M_n} - 1$) nur noch 0.05 ± 0.1 beträgt.

F. STÜRENHOFECKER, Marl: Graphische Methode zur Auswertung der Gleichungen von Alfrey und Price.

Die Gleichungen von T. Alfrey jr. und C. C. Price¹⁵⁾

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot e^{-e_1(e_1 - e_2)} \quad \text{und} \quad r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \cdot e^{-e_2(e_2 - e_1)}$$

ermöglichen die Berechnung der Mischpolymerisationsparameter r_1 und r_2 aus charakteristischen Werten der Monomeren M_1 (e_1, Q_1) und M_2 (e_2, Q_2).

Zur Berechnung dieser Gleichungen hat der Vortr. in einem rechtwinkligen, linearen Koordinatensystem mit den Koordinaten e_1 und e_2 ein Diagramm mit Kurven für ausgewählte Werte von $-e_1(e_1 - e_2)$ angefertigt. An diesen Kurven sind die Werte der dazugehörigen e -Funktion $e^{-e_1(e_1 - e_2)}$ angegeben. Werte für $e^{-e_2(e_2 - e_1)}$ erhält man durch Vertauschen der Koordinaten. Mit den aus dem Diagramm abgelesenen Werten der e -Funktionen kann man die r -Werte aus den obigen Gleichungen leicht errechnen.

Das Verfahren wurde an den Beispielen Vinylchlorid/Isobutylens, tert.-Butylacrylamid/Methylmethacrylat und Acrylnitril/ α -Methylstyrol erläutert.

¹⁵⁾ J. Polymer Sci. 3, 772 [1948].

Die Strömungs-doppelbrechung von Lösungen, die Fadenmoleküle in Form statistischer Knäuel gelöst enthalten, kann im Grenzfall eines unendlich kleinen Geschwindigkeitsgefälles als Spannungs-doppelbrechung interpretiert werden. Form- und Eigenanisotropie der Knäuel können quantitativ getrennt werden¹⁶⁾. Eine kurze Beschreibung der Meßapparatur¹⁷⁾ und einige neue Meßergebnisse werden mitgeteilt¹⁸⁾. Die Grenzen der Theorie werden diskutiert.

[VB 293]

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden

11. bis 15. Januar 1960

Gastvortlesungen von Prof. R. PULLMAN, Paris. Electron donor and acceptor properties of biochemicals¹⁾.

Die Lage der höchsten besetzten π -Molekularbahn konjugierter Moleküle bestimmt das Ionisationspotential und damit die Elektronen-Donator-Eigenschaften ($\sim + 1,0$: schlechter Donator, $\sim + 0,1$: guter Donator, in Einheiten des Resonanzintegrals β). Die niedrigste freie π -Molekularbahn ist verantwortlich für die Elektronen-Affinität oder die Elektronen-Acceptor-Eigenschaften des konjugierten Systems ($\sim -1,0$: schlechter Acceptor, $\sim -0,1$: guter Acceptor).

Die nach dem MO-LCAO-Verfahren berechneten Werte für wasserstoff-übertragende Coenzyme sind im Einklang mit den chemischen Eigenschaften:

	DPN ⁺	DPNH	FMN	FMNH ₂
niedr. freie Mol.-Bahn:	-0,356	-0,915	-0,343	-0,974
höchst. bes. Mol.-Bahn:	+1,032	+0,298	+0,496	-0,105

Der negative Wert für die höchste besetzte π -Molekularbahn des FMNH₂ erklärt dessen Autoxydierbarkeit.

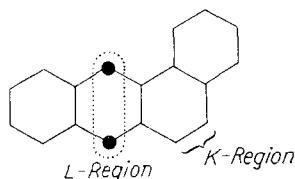
Wird 6-Amino-nicotinamid in DPN⁺ eingebaut, dann verschiebt sich die tiefste freie Molekularbahn des DPN⁺ von -0,356 nach -0,471; 6-Amino-DPN⁺ kann somit als schlechter Elektronen-Acceptor im DPN-armen Tumorgewebe die oxydative Phosphorylierung empfindlich hemmen.

Daß Porphyrine teilweise durch Hydrierung abgebaut werden, läßt sich aus der Lage der π -Molekularbahnen vorhersagen, denn der positive Wert für die tiefste freie Molekularbahn im Biliverdin bedeutet eine ungewöhnlich hohe Elektronen-Affinität:

Protoporphyrin	Oxydation	Biliverdin	Hydrierung	Bilirubin
		Protoporphyrin		Biliverdin
niedr. freie Mol.-Bahn	-	-0,233	+	0,021
höchst. bes. Mol.-Bahn	-	+0,293	+	0,455

Electronic structure and carcinogenic activity of organic molecules²⁾

Um cancerogene Wirkungen vorauszusagen, muß die π -Elektronen-Struktur des reagierenden Moleküls untersucht werden. Aktive Substanzen müssen eine reaktive K-Region (für 1,2-Additionen, „ortho-localisation-energy“ $< 3,31$) und gleichzeitig eine reaktionsträge L-Region (für 1,4-Additionen, „para-localisation-energy“ $> 5,66$) besitzen. Substitutionen sind für die cancerogene Aktivität nur dann von Bedeutung, wenn sie die Reaktivität der K- und L-Regionen beeinflussen.



Anscheinend darf nur die K-Region eine Bindung mit Zellbestandteilen eingehen. Das auf Grund dieser Ergebnisse synthetisierte 3,4; 9,10-Dibenzpyren, das keine L-, aber eine reaktive K-Region besitzt, ist, wie erwartet, eine der stärksten cancerogenen Substanzen.

¹⁶⁾ Siehe zusammenfassende Darstellung: H. Janeschitz-Kriegl, Intern. Symposium über Makromoleküle, Wiesbaden 1959, II A 11, Makromolekulare Chem. 33, 55 [1959].

¹⁷⁾ Erscheint in Rev. Sci. Instr. 1960.

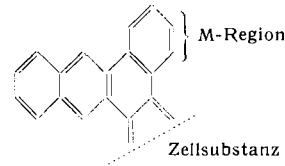
¹⁸⁾ Vgl. E. V. Frisman, M. A. Sibileva u. A. B. Krasnoperova, Vysokomolekuljarnye Soedinenija 1/4, 597 [1959].

¹⁹⁾ B. Pullman u. A. Pullman, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 44, 1197 [1958]; 45, 136 [1959]; B. Pullman u. A. M. Peraull, ebenda 45, 1476 [1959].

²⁰⁾ A. Pullman u. B. Pullman, Adv. in Cancer Research 3, 117 [1955].

Die Reaktivität von K- und L-Region läßt sich durch chemische Methoden abschätzen: Aktive Verbindungen reagieren schlecht mit dem für die L-Region spezifischen Maleinsäureanhydrid und gut mit OsO₄, das die K-Region angreift.

Die aktiven Substanzen werden im Organismus an der sog. M-Region dihydroxyliert, die im freien Molekül nicht reaktiv ist. Nimmt man aber an, daß die K-Region bei der Reaktion mit einer Zellsubstanz in eine o-chinoide Struktur umgewandelt wird, dann ergibt die Rechnung eine hohe Elektronen-Dichte für die M-Region



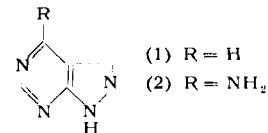
Aspects of submolecular structure of nucleic acids; Application to chemotherapy of cancer³⁾.

Bei der Untersuchung der Elektronenstruktur vieler Substanzen, die auf Grund ihrer strukturellen Ähnlichkeit als Antagonisten der Purinbasen von Nucleinsäuren anzusehen sind, konnten zwei Bedingungen gefunden werden, die Verbindungen mit Anti-Tumor-Wirkung erfüllen müssen:

1. Die für die Stärke der Ribosid-Bindung verantwortliche Elektronendichte am N-9 darf von den Werten 1,593 für Adenin und 1,594 für Guanin nicht sehr verschieden sein.

2. Beim Adenin und seiner Vorstufe Hypoxanthin übertrifft die Basizität des N-1 die aller anderen wasserstoff-freien N-Atome. Beim Guanin hat N-7 die größte Basizität. Anscheinend ist diese Tatsache für die Ausbildung der H-Brücken in der Nucleinsäure-Helix wichtig. Substanzen mit Anti-Tumor-Wirkung müssen die gleichen Basizitäts-Unterschiede der N-Atome aufweisen.

Die Verbindung (1) ist z. B. nicht aktiv (N-3 am basischsten), während (2) wegen der größten Basizität des N-1 ein Adenin-Antagonist ist.



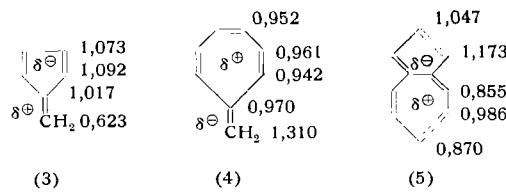
Die unterschiedliche Stabilität der Purin- und Pyrimidin-Basen gegenüber radioaktiven Einwirkungen konnte mit ihrer π -Elektronen-Struktur in Verbindung gebracht werden.

Abnehmende Stabilität					
Hypoxanthin					
Adenin	>	Guanin	>	Xanthin	>
				Cytosin	>
					Thymin
					Harnsäure
0,32		0,27	0,27; 0,25; 0,21	0,23	0,19; 0,14
					Resonanzenergie pro π -Elektron (in β)

Some aspects of molecular orbital treatment of conjugated molecules⁴⁾.

Die Berechnung der Elektronen-Struktur konjugierter Systeme läßt die Sonderstellung der 6-Ring-Systeme deutlich hervortreten:

1. Während Verbindungen aus 6-Ringen mit und ohne konjugierten aliphatischen Seitenketten nach der MO-Methode, die polare Grenzstrukturen nicht berücksichtigt, keine Dipolmomente haben sollten, läßt sich mit einer verfeinerten MO-Methode die Richtung und Größe der Dipolmomente anderer Ringsysteme, z. B. Fulven (3), Heptafulven (4) und Azulen (5), aus der π -Elektronen-Dichte vorhersagen:



³⁾ B. Pullman u. A. Pullman, Biochim. biophysica Acta 36, 343 [1959]; Bull. Soc. Chim. France 1958, 766; 1958, 973; T. Nakajima u. B. Pullman, ebenda 1958, 1512; A. Pullman, B. Pullman u. T. Nakajima, ebenda 1959, 590; A. Pullman u. B. Pullman, ebenda 1959, 594.

⁴⁾ B. Pullman: „Les théories électroniques de la chimie organique“. Masson, Paris 1952; B. Pullman, Boll. sci. della Facoltà di Chimia Indust. Bologna 13, 1 [1955].