

# Makromolekulares Kolloquium

Freiburg/Brsg., 23. bis 25. März 1961

F. A. ANDERER, Tübingen: *Die Aminosäure-Sequenz im Protein des Tabakmosaikvirus.*

Das Protein des Tabakmosaikvirus (TMV) besteht aus identischen Untereinheiten, deren Molekulargewicht durch chemische und physikalische Methoden zu rund 17500 bestimmt wurde. Jede einzelne Proteinuntereinheit wird durch eine unverzweigte Polypeptidkette dargestellt, die 158 Aminosäuren umfaßt. Das Carboxyl-Ende der Kette wird durch die Aminosäure Threonin, das Amino-Ende durch Serin gebildet, dessen Aminogruppe mit dem Acetyl-Rest substituiert ist.

Durch Spaltung mit proteolytischen Enzymen kann diese Polypeptidkette spezifisch abgebaut werden. Bei Verwendung von Trypsin werden 12 Spaltpeptide erhalten, die in ihrer Aminosäure-Sequenz fast völlig aufgeklärt werden konnten. Um die Folge dieser 12 tryptischen Spaltpeptide in der Polypeptidkette zu bestimmen, wurde das TMV-Protein mit Pepsin oder Chymotrypsin gespalten und anschließend diejenigen Peptide isoliert, die Arginin oder Lysin enthielten. Diese peptischen und chymotryptischen Spaltpeptide bilden nämlich die Brückenglieder zwischen den einzelnen tryptischen Spaltpeptiden. Nach der Sequenzanalyse von 22 solcher „Brückenpeptide“ konnten die 12 tryptischen Spaltpeptide zur Gesamtsequenz zusammengefügt werden<sup>1)</sup>.

Die Aufklärung der gesamten Aminosäure-Sequenz des TMV-Proteins ist von besonderer Bedeutung, da sich am TMV leicht Mutationen auslösen lassen und die damit verbundenen Änderungen in der Aminosäure-Sequenz festgestellt werden können<sup>2,3)</sup>.

H. BARTL, Leverkusen: *Über Äthylen-Vinylacetat-Copolymerisate.*

Durch Copolymerisation von Äthylen und Vinylacetat in homogener Phase, wobei Lösungsmittel mit sehr niedriger Übertragungskonstante als Verdünnungsmittel für die Monomeren verwendet werden, kann man bei 300–400 atm Polymerisate mit überwiegend Äthylen-Anteil erhalten, die sehr hohe Festigkeits- und Dehnungswerte aufweisen.

Das einpolymerisierte Vinylacetat ist weitgehend gleichmäßig auf die einzelnen Fraktionen der Copolymerisate verteilt. Die Molekulargewichte der Copolymerisate steigen bei unter gleichen Polymerisationsbedingungen hergestellten Produkten mit zunehmendem Acetat-Gehalt stark an.

Die Festigkeit erreicht ein Maximum bei einem Vinylacetat-Gehalt von 20–30 %, während die Dehnung mit steigendem Acetat-Gehalt zunimmt. Die Copolymerisate mit 30–50 % Vinylacetat zeigen bereits im unvernetzten Zustand ein kautschuk-ähnliches Verhalten. Durch peroxydische Vernetzung lassen sich Produkte mit gummiartigen Eigenschaften herstellen.

H. BENOIT, A. BANDERET und C. LOUCHEUX, Straßburg: *Untersuchungen über die Kinetik der thermischen Polymerisation des Styrols durch Lichtstreuungsmessungen.*

Bei mehreren Temperaturen wurde die thermische Polymerisation reinen und entgasteten Styrols untersucht. Benutzt wurde ein Dilatometer, dessen Behälter Lichtstreuungsmessungen erlaubt. Der Brechungsindex-Unterschied zwischen Styrol und Polystyrol ist ausreichend, um Molekulargewichtbestimmungen schon bei sehr geringem Umsatz (etwa 0,005 %) vornehmen zu können. Die dilatometrischen Messungen zeigen, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit konstant bleibt, wenn auch eine gewisse Inhibitionszeit beobachtet wird.

Während der Polymerisation ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen geben bei kleinen Umsätzen erstaunlich hohe Werte (7000000 bei 30 °C), die aber einem Grenzwert zustreben der mit älteren Angaben übereinstimmt. Je höher die Temperatur, desto kleiner ist die Molekulargewichtsabnahme.

Diese stetige Abnahme und das Streben zu einem Grenzwert läßt sich nur schwierig durch die Anhäufung eines Übertragungsagens, das sich gleichzeitig mit der Polymerisationsreaktion bilden soll, erklären. Dagegen kann man annehmen, daß sich ein Biradikal bildet, welches zu trägt ist um die Polymerisation auszulösen, sich hauptsächlich cyclisiert, aber doch gelegentlich mit der wachsenden Kette in einer Disproportionierungsreaktion reagieren kann. Diese Annahme gestattet eine quantitative Darstellung des Vorganges.

<sup>1)</sup> F. A. Anderer, H. Uhlig, E. Weber u. G. Schramm, *Nature* [London] 186, 922 [1960].

<sup>2)</sup> H. Schuster u. G. Schramm, *Z. Naturforsch.* 13b, 697 [1958].

<sup>3)</sup> H. G. Wittmann, *Virology* 12, 609 [1960].

K. EBERT, München: *Über Dextransaccharase.*

Dextransaccharase, das Enzym, das die Bildung des Polyglucosids Dextran katalysiert, wurde mittels fraktionierter Ad- und Desorption an Calciumphosphat gereinigt. In der Ultrazentrifuge wurde ein Molekulargewicht von 270000 ermittelt und mit dem Proteingehalt eine Wechselzahl von 30000 erhalten.

Die enzymatische Dextran-Synthese ist recht kompliziert. Bei geringen Substratkonzentrationen erhält man ein einheitliches hochmolekulares Produkt. Durch Zusätze von Acceptoren ( $\alpha$ -Methylglucosid, Glucose, Maltose, Glycerin, niedermolekulares Dextran u. a. m.) oder auch bei höheren Substratkonzentrationen erhält man daneben auch niedermolekulare Dextrane. Diese Zusätze können die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich beeinflussen. Dextran selbst ist ein verzweigtes Hochpolymeres; 5 % seiner Bindungen sind Verknüpfungspunkte von Seitenketten, die eine beträchtliche Länge haben können.

Man kann also die enzymatische Dextran-Synthese in drei Reaktionen zerlegen:

1. Polymerisationsreaktion; 2. Acceptorreaktion und 3. Bildung der Seitenketten.

Es wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der alle diese Reaktionen mit der Wirkung einer Enzymfunktion erklärt.

H.-G. ELIAS, Zürich: *Osmose an permeablen Membranen.*

Nach den Ableitungen der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse sollte man den osmotischen Druck an permeablen Membranen auch dann geringer als den theoretischen finden, wenn noch keine gelöste Substanz durch die Membran permeiert ist<sup>4)</sup>. Nachdem vor einiger Zeit diese Vorhersage experimentell bestätigt werden konnte<sup>5)</sup>, wurde nun der Einfluß des Lösungsmittels auf die osmotischen Drucke von Polyäthylenglykol-Lösungen an Cellophan 600- und Glas-Membranen untersucht. Der Staverman-Effekt ist umso höher, je geringer die Viskosität des Lösungsmittels ist<sup>6)</sup>. Er hängt nicht von der thermodynamischen Güte des Lösungsmittels ab und wird auch nicht vom Quellungsgrad der Membran beeinflusst, vorausgesetzt, daß solche Lösungsmittel ausgeschlossen werden, die die Membran entquellen. Das Fließen von Lösungsmittel durch C 600-Membranen geht nach einem Platzwechsel-Mechanismus und nicht als viscoses Fließen durch Poren vor sich.

An C 600-Membranen in Methanol wurde anomal-positive und an Glasmembranen in Aceton und Methanol anomal-negative Osmose gefunden. Die meßbaren osmotischen Drucke an Glasmembranen werden nach Überdruck-Experimenten teilweise durch diese anomal-negative Osmose beeinflusst. Der Effekt kann durch elektrokinetische Erscheinungen gedeutet werden.

K. FREUDENBERG, Heidelberg: *Wachstumsprinzipien des Lignins.*

Neben der analytischen Bearbeitung des Lignins hat für die Einsicht in die Konstitution die Biosynthese zunehmende Bedeutung erlangt. Sie konzentriert sich auf das Studium der Folgereaktionen der Radikale, die auftreten, wenn p-Hydroxy-zimtalkohole dehydriert werden. Allein vom Coniferylalkohol, dem 3-Methoxy-4-hydroxy-zimtalkohol, sind im Chromatogramm mindestens 40 Folgeprodukte feststellbar, wenn die Dehydrierung nach Verlust von 1 Atom Wasserstoff unterbrochen wird. Wenn die Dehydrierung weiterläuft, verschwinden diese Folge- und Zwischenprodukte in dem Polymolekül des biosynthetischen Lignins, das mit dem natürlichen der Coniferen übereinstimmt.

Diese Vorgänge zu untersuchen, lohnt vom Standpunkt der organischen Chemie, weil hier ein Radikalmechanismus größter Mannigfaltigkeit zutage tritt. Zum andern öffnet sich der Weg in das Konstitutionsproblem des Lignins. Von den Zwischenprodukten sind 12 isoliert und in der Konstitution aufgeklärt worden, darunter die mengenmäßig wichtigsten. Sie ergeben folgendes Bild: Der dehydrierte Coniferylalkohol reagiert nach drei mesomeren Formen, die sich untereinander durch Bildung dimerer Chinonmethide absättigen. Von den vier erkennbaren dimeren Chinonmethiden stabilisieren sich drei durch Protonenwanderung und Rückbildung von Phenol-Gruppen, ein viertes bildet den benzoiden Zustand durch Wasseranlagerung zurück, weil es sich

<sup>4)</sup> A. J. Staverman, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 70, 344 [1951].

<sup>5)</sup> Th. A. Ritscher u. H.-G. Elias, *Makromolekulare Chem.* 30, 48 [1959].

<sup>6)</sup> H.-G. Elias, *Z. physikal. Chem. NF.*, im Druck.

nicht innermolekular absättigen kann. Die entstandenen dimeren Phenole bilden bei erneuter Dehydrierung Phenoläther oder Diphenyl-Derivate. Die fortgesetzte Dehydrierung kann aber nicht zu einem Polymerisat höherer Ordnung führen. Hier kommt ein zweites Aufbauprinzip zu Hilfe, das von jenem dimeren Chinomethid ausgeht, das zu keiner innermolekularen Stabilisierung fähig ist, sondern von außen her Wasser sowie phenolische oder alkoholische Hydroxyle (insbes. der Polysaccharide) anlagern kann.

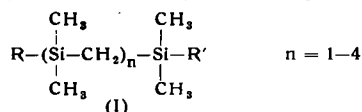
**H. GERRENS**, Ludwigshafen: Über die Kinetik der Emulsionspolymerisation von Vinylchlorid.

Eine Apparatur aus V<sub>2</sub>A-Stahl gestattet das Emulgieren des monomeren Vinylchlorids und eine dilatometrische Messung der Polymerisation unter einem Druck, der über dem jeweiligen Dampfdruck des Monomeren liegt. Die Kontraktion der Emulsion während der Polymerisation wird durch einen beweglichen Faltenbalg aus V<sub>2</sub>A-Stahl auf eine mit Quecksilber gefüllte Kapillare übertragen und dort abgelesen. Ein Einzelversuch verläuft praktisch wie beim Styrol<sup>1)</sup> mit Teilchenbildungsperiode, Periode konstanter Bruttoreaktionsgeschwindigkeit  $v_{BR}$  und einer Periode, in der  $v_{BR}$  nach der 1. Ordnung abfällt. Anders als beim Styrol ist aber  $v_{BR}$  proportional der Initiatorkonzentration  $c_{Kat}$  und die Teilchenzahl  $N$  fast unabhängig von  $c_{Kat}$ . Bei niedrigen Emulgatorkonzentrationen  $c_s$  ist  $v_{BR}$  praktisch unabhängig von  $c_s$  und  $N$  steigt proportional  $c_s$ ; bei hohen Emulgatorkonzentrationen nehmen dagegen  $v_{BR}$  und  $N$  proportional  $c_s^{3/2}$  zu. Die mittlere Radikalkonzentration pro Latexteilchen wird mit  $\bar{n} \approx 10^{-8}$  sehr viel kleiner als beim Styrol gefunden.

Die Ergebnisse lassen sich formal erklären, wenn man eine monomolekulare Abbruchreaktion  $\frac{d[R]}{dt} = k_x[R]$  annimmt, nach der aktive Radikale  $R$  in inaktive Radikale  $r$  umgewandelt werden und weiterhin eine ebenfalls monomolekulare Reaktion  $\frac{d[r]}{dt} = k_s[r]$  postuliert, nach der inaktive Radikale wieder aktiv werden können. Diese zweite Reaktion kommt erst bei großer Teilchenzahl  $N$  (hoher Emulgatorkonzentration  $c_s$ ) zum Tragen. Ein Reaktionsabbruch durch das Monomere ist mit den Versuchsergebnissen nicht zu vereinbaren. Ebenso ist ein Abbruch durch einen analytisch nicht nachweisbaren „retarder“ unwahrscheinlich, weil Monomeres, das aus zu etwa 80 % auspolymerisierten Ansätzen zurückgewonnen wurde, die gleiche Kinetik zeigt wie normales Monomeres. Zur Deutung der formalen Zusammenhänge wird die Möglichkeit diskutiert, daß im Polyvinylchlorid, das von seinem Monomeren nur etwas gequollen, aber nicht gelöst wird, Radikale eingeschlossen und so deaktiviert werden. Ähnliche Mechanismen sind z. B. für Fällungspolymerisationen vorgeschlagen worden<sup>2)</sup>.

**G. GREBER und G. DEGLER**, Freiburg/Brs.: Über polymerhomologe Silmethyle mit funktionellen Gruppen.

Die polymerhomologen Dichlor-polysilmethyle der allgemeinen Formel I ( $R$  und  $R'$  = Chlor) wurden hergestellt.



Weiter wurden die Polysilmethylenmono- und dihydride (Formel I,  $R$  = Chlor oder Wasserstoff und  $R'$  = Wasserstoff) sowohl durch Reduktion der entspr. Chlor-polysilmethyle mit  $\text{LiAlH}_4$ , als auch durch Umsetzung derselben mit Dimethyl-silylmethylmagnesiumchlorid synthetisiert. Diese Polysilmethylen-hydride addieren sich unter dem Einfluß der üblichen Katalysatoren an ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen. So wurden z. B. bei ihrer Addition an Acetylen neben den Vinyl-Verbindungen auch neuartige Polyadditionsprodukte erhalten. Letztere bildeten sich auch bei der Polyaddition der Polysilmethylen-Derivate, die am gleichen Molekül eine ungesättigte und eine Si-H-Gruppe tragen, bzw. bei der Polyaddition der Polysilmethylen-dihydride z. B. an die Divinyl-polysilmethyle. Siloxan-haltige Polysilmethylen-Derivate entstanden bei der Polyaddition von Polysiloxan-dihydriden z. B. an die Divinyl-polysilmethyle.

Durch Umsetzung der Chlor-polysilmethyle mit Allyl- und Vinyl-magnesiumhalogeniden wurden die Allyl- und Vinyl-polysilmethyle (Formel I,  $R$  = Allyl, Vinyl und  $R'$  = Allyl, Vinyl, Methyl oder Wasserstoff) hergestellt und ihre Polymerisationsfähigkeit unter dem Einfluß von radikalischen, ionischen und Ziegler-Katalysatoren untersucht.

<sup>1)</sup> H. Gerrens, Fortschr. Hochpolym. Forschg. 1, 234 [1959].

<sup>2)</sup> C. H. Bamford u. a.: The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanisms, London 1958, S. 98–147.

**H. HOPFF und D. STARCK**, Zürich: Zur Copolymerisation der Fumarsäureester.

Es wurden folgende Copolymerisationssysteme in Emulsion mit radikalischen Initiatoren untersucht: Diäthylfumarat-Isobutylen, Diäthylfumarat-Propylen und Diäthylfumarat-Äthylen. In allen Fällen wurden farblose Polymeremulsionen erhalten, deren Aufarbeitung spröde, durchsichtige Produkte ergab.

Der Gehalt an Fumarsäureestern in den Copolymeren liegt über 50 Mol-%. Nur bei Verwendung von Isobutylen wird ein Molverhältnis 1:1 annähernd erreicht. Mit allen Copolymerisaten wurden Fällungsfractionierungen durchgeführt, die molekulare Verteilung bestimmt und die Molekulargewichte einzelner Fraktionen nach verschiedenen Methoden ermittelt.

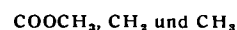
Die Werte der Zahlenmittel  $\bar{M}_n$  lagen durchweg unter 100 000. Mit Propylen wurden die niedrigsten, mit Isobutylen die höchsten Werte erhalten. Bei dem Copolymerisat aus Diäthylfumarat und Isobutylen wurden die Copolymerisationsparameter bestimmt. Aus den Molekulargewichten, die nach der Methode von Archibald-Trautman in der Ultrazentrifuge erhalten wurden, ergaben sich die Konstanten  $K$  und  $\alpha$  der Staudinger-Kuhnschen Viscositätsbeziehung.

**E. HUSEMANN und M. REINHARDT**, Freiburg/Brs.: Über den Einbau von Seitenketten verschiedener Länge in Amylose.

Durch Umsetzung von 6-Trityl-2,3-carbanilyl-amylose (TCA) mit Acetobrom-glucose, -maltose und -cellobiose und Silberperchlorat in einem Gemisch von Nitromethan und Dioxan wurden nach einer von Bredereck an Zuckern ausgearbeiteten Reaktion in Amylose-Moleküle Seitenketten eingeführt. Die Verzweigungsgrade ließen sich nach drei unabhängigen Methoden bestimmen: Aus den Stickstoff-Gehalten, den Acetyl-Gehalten und der Ameisensäure-Menge nach Oxydation der verseiften Produkte mit Perjodat. Sie betrugen für Glucose max. ca. 0,5, für Maltose und Cellobiose ca. 0,2. Durch Umsetzung von TCA mit Acetobrom-oligosacchariden ließen sich auch längere Seitenketten einführen. Der erreichbare Verzweigungsgrad nimmt jedoch mit dem Polymerisationsgrad der Oligosaccharide erheblich ab. Daher lassen sich nur max. Seitenketten aus sechs bis acht Glucosen einbauen. Da Seitenketten mit mehr als drei Glucose-Gliedern als Primer wirken, war es möglich, sie durch enzymatische Synthese mittels Kartoffelphosphorylase und Cori-Ester beliebig zu verlängern. Durch diese Kombination von chemischen und enzymatischen Methoden ist es daher möglich, definiert verzweigte Polysaccharide zu synthetisieren, die als Modellsustanzen für physikalisch-chemische und immunologische Probleme verwendet werden können.

**U. JOHNSSEN**, Darmstadt: Hochaufgelöste Kernresonanzspektren von Hochpolymeren.

Das Protonenspektrum von Polymethylmethacrylat zeigt drei Banden, die zu den Wasserstoff-Kernen



gehören.

Sind zwei benachbarte Monomereinheiten syndiotaktisch verknüpft, dann zeigt die an der Bindung liegende Methylen-Gruppe nur eine Linie. Bei isotaktischer Verknüpfung, spaltet diese Linie dagegen in ein Quartett auf. Die relativen Intensitäten der Einzel- und des Quartetts geben unmittelbar die Gesamtwahrscheinlichkeiten  $W_i$  und  $W_s$  für den isotaktischen und den syndiotaktischen Polymerisationschnitt.

Die drei Linien der  $\alpha$ -Methyl-Gruppe gehören zu  $\text{CH}_3$ -Gruppen in zentralen Monomereinheiten in folgenden Monomertripeln.

- |                            |                            |
|----------------------------|----------------------------|
| a) syndiotaktische Tripel: | ddd bzw. ldl <sup>2)</sup> |
| b) heterotaktische Tripel: | dll, ddl, usw.             |
| c) isotaktische Tripel:    | ddd bzw. lll               |

Die Intensitäten der zu diesen Gruppen gehörenden Linien geben die Wahrscheinlichkeiten für zwei aufeinanderfolgende syndiotaktische (a), isotaktische (c), und zwei wechselnde (b) Polymerisationsschritte.

Das Experiment zeigt, daß bei vorwiegend syndiotaktischen Präparaten die sterische Ordnung entlang der Kette durch die zwei Wahrscheinlichkeiten  $W_i$  und  $W_s$  bestimmt ist. Bei vorwiegend isotaktischen Substanzen wird jedoch die Konfiguration des an die Kette anwachsenden Monomeren durch die Konfiguration des Endgliedes beeinflusst, so daß meist isotaktisch-syndiotaktische Stereoblock-Polymere entstehen.

Mit Hilfe der experimentell bestimmten Wahrscheinlichkeiten kann die Verteilung der Blocklängen berechnet werden.

<sup>2)</sup> F. A. Bovey u. G. V. D. Tiers, J. Polymer Sci. 44, 173 [1960].

G. KÄMPF, Uerdingen: *Morphologische Strukturen in Polycarbonaten*.

Morphologische Strukturen entstehen in hochmolekularen Stoffen bei der Kristallisation aus der Schmelze bzw. aus verdünnten Lösungen. Auch bei der Temperung aus dem glasartig-amorphen Zustand bilden sich bereits unterhalb des Schmelzbereiches morphologische Strukturen.

An Hand elektronenmikroskopischer Aufnahmen wird an Polycarbonat die Ausbildung morphologischer Elementarstrukturen (Lamellen, Fibrillen) sowie Überstrukturen (Sphärolithe) bei der Temperung aus dem Glaszustand gezeigt. Die Ausmessung der Lamellendicken ergibt in Verbindung mit der Auswertung von Röntgen-Kleinwinkeldiagrammen Werte für die Faltungshöhe der Molekülketten in Abhängigkeit von der Temperatur der Vorbehandlung. Diese Werte können in Beziehung zum Strukturmodell des Polycarbonats gebracht werden.

Bei der Kristallisation aus der Schmelze bzw. aus verdünnten Lösungen werden im Lichtmikroskop unter gekreuzten Polarisatoren an gut ausgebildeten Sphärolithen neben dem Auslöschungskreuz noch zentrosymmetrische Ringstrukturen beobachtet. Sie werden durch eine periodische Verdrehung der radial verlaufenden Lamellenpakete erklärt. Die Tordierung kann elektronenoptisch an Oberflächenabdrücken von Sphärolithen sichtbar gemacht werden. Die Beobachtung von Sphärolith-Dünnschnitten zeigt, daß die Tordierung nicht allein auf die Sphärolith-Oberfläche beschränkt ist, sondern sich auch im Innern der Sphärolithe fortsetzt.

Beim Ausfällen von Polycarbonat aus verd. heißer Lösung in Toluol entstehen ebenfalls gut ausgebildete Garben-Sphärolithe; elektronenoptische Aufnahmen geben die Feinstruktur des Aufbaus dieser Garben-Sphärolithe aus dichtgepackten Fibrillen- bzw. Lamellenbündeln wieder.

K.-H. KAHRS, Frankfurt/M.-Höchst: *Pfropfpolymerisationen von Vinylestern auf Polyalkylenglykole*.

Einfachste Form der Pfropfpolymerisation ist die Polymerisation eines Monomeren A in Gegenwart eines „Stammpolymeren“—BBBBB—, ohne daß dieses vorher durch Einführung bestimmter (z. B. peroxydischer) Gruppen verändert wurde. Man erhält ein Gemisch aus unverändertem Stammpolymeren, einem Pfropfpolymerisat, das durchweg in untergeordneter Menge gebildet wird, und einem in überwiegender Menge aus dem Monomeren A entstehenden Homopolymerisat.

Zum Teil bedingt durch die hohe Reaktivität des Vinylester- bzw. Polyvinylester-Radikals, findet man hingegen bei Pfropfung von Vinylestern wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat auf Polyäthylenglykole oder Polyäthylenglykol-Derivate, z. B. den Blockpolymeren aus Äthylenoxyd und Propylenoxyd, vornehmlich Pfropfpolymerisat. Dabei erhält man entweder modifizierte Polyvinylester oder modifizierte Polyalkylenglykole, je nachdem ob der monomere Vinylester oder das Polyalkylenglykol zu Beginn im Überschuß eingesetzt wurde.

Läßt man die Synthese mit gleichen Gewichtsmengen an Vinylestern und Polyäthylenglykol oder Blockpolymeren aus 75 % Äthylenoxyd und 25 % Propylenoxyd ablaufen, so sind die Pfropfpolymeren großteils kolloidal in Wasser löslich. Es dürften also keine nennenswerten Mengen von wasserunlöslichem Polyvinylacetat, Polyvinylpropionat oder Polyvinylbutyrat entstanden sein. Die Fraktionierung zeigt, daß auch kaum unverändertes Polyäthylenglykol vorliegt.

Die Reaktion läßt sich auf die homologen Polyalkylenglykole wie den Polypropylenglykolen usw. übertragen.

Durch Pfropfung lassen sich wichtige Effekte erzielen. Man kann z. B. aus einem Pfropfpolymerisat von Vinylacetat auf Polyäthylenglykol geeigneten Molekulargewichts einen Polyvinylalkohol mit „innerer Weichmachung“ erhalten, der in Anbetracht der unzulänglichen „äußeren Weichmachung“ des Polyvinylalkohols Interesse verdient.

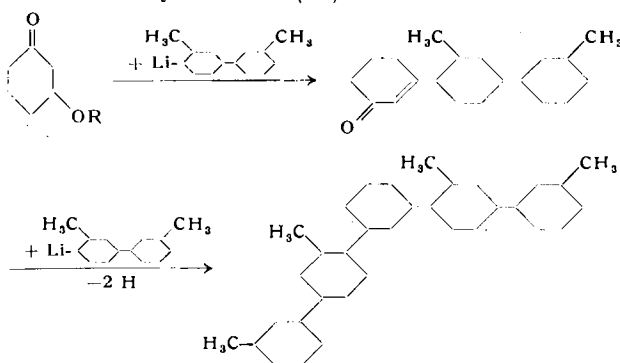
Aus mit geringen Mengen Polyvinylacetat modifizierten Polyäthylenglykolen lassen sich durch Umesterung der Vinylacetatzu Vinylalkohol-Gruppen modifizierte Polyäthylenglykole mit sprunghaft steigendem Schmelzbereich synthetisieren.

Aus dem Pfropfpolymerisat des Vinylacetats auf ein Polypropylenglykol vom Molekulargewicht 2000 kann man durch anschließende Alkoholyse einen modifizierten Polyvinylalkohol mit sehr guten Emulgierereigenschaften gewinnen.

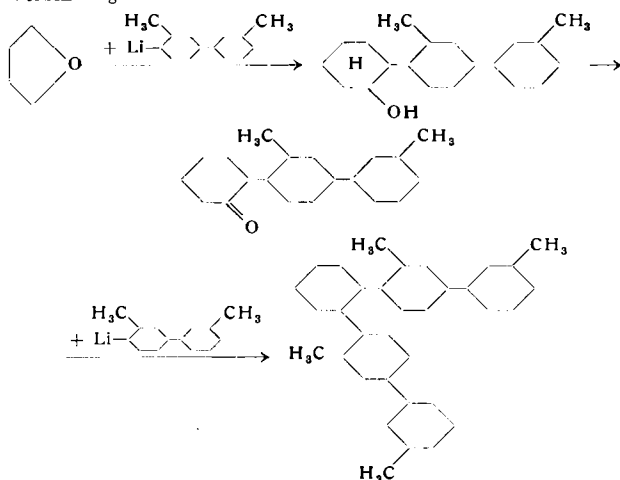
W. KERN und W. HEITZ, Mainz: *Synthese und Eigenschaften von Oligophenylenen mit einem o- bzw. m-Winkel*.

Oligophenylene, die, mit Ausnahme einer o- oder m-Verknüpfung, stets p-verknüpft sind, besitzen eine definierte, winkelförmige Molekülgestalt. Solche Verbindungen gestatten vergleichende Untersuchungen mit den stäbchenförmigen p-Oligophenylenen. Durch Einführung von Substituenten, insbes. Methyl-Gruppen, gelingt es, Produkte hinreichender Löslichkeit zu gewinnen.

Zur Darstellung einfach m-gewinkelter Produkte geht man vom Enoläther des Cyclohexandion(1.3) aus.



Die entspr. Synthese, vom Enoläther des Cyclohexandion(1.2) ausgehend, führt zu einfach o-gewinkelten Oligophenylenen. Mit Cyclohexenoxxyd als Ausgangsmaterial gelangt man zu den gleichen Verbindungen.



Die erhaltenen Verbindungen besitzen einen niedrigeren Schmelzpunkt und eine bessere Löslichkeit als die entspr. p-Verbindungen.

Während p-Oligophenylene lineare Abhängigkeit der Viscositätszahl vom Molekulargewicht zeigen, ergeben einfach gewinkelte Oligophenylene mit wachsendem Kondensationsgrad größer werdende Unterschiede der Viscositätszahl gegenüber den linearen Produkten.

W. KERN und V. JACKS, Mainz: *Über die Polymerisation des 1.3.5-Trioxans<sup>10)</sup>*.

W. LUCK und H. WESSLAU, Ludwigshafen: *Ordnungszustände in konzentrierten, monodispersen Latices*.

In Kunststofflatices hoher Konzentration und einheitlicher Teilchengröße treten spontan geordnete Bereiche auf, die in vielen wesentlichen Merkmalen Kristallen mit Atomgittern gleichen. An Spektren wurde gezeigt, daß die Braggse Gleichung zur optischen Analyse der „Latexkristalle“ angewandt werden kann. An Hand von licht- und elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde der Aufbau der „Latexkristalle“ untersucht. Es handelt sich danach um lamellare Zwillingskristalle des kubisch flächenzentrierten Gitters (kubisch dichteste Kugelpackung) mit der Netzebene 111 als Verwachsungsebene und deren Normale als Zwillingsachse.

G. MANECKE, Berlin-Dahlem: *Über Polykondensations-redoxharze*.

Durch Polykondensation von Polyphenolen sowie Naphtha- und Anthrachinon-Derivaten mit Formaldehyd konnten Redoxharze (Elektronenaustauscher) mit hoher Redox-Kapazität und guter chemischer Beständigkeit erhalten werden. Sie lassen sich reversibel in die Chinon- und die Hydrochinon-Form überführen.

Die Untersuchungen der Reaktionsgeschwindigkeit haben ergeben, daß die Redoxvorgänge langsam verlaufen. Man kann die Reaktionsgeschwindigkeit katalytisch beeinflussen. Die potentiometrische Titration der Redoxharze ergab höhere Redoxpotentiale und steilere Titrationskurven, verglichen mit denjenigen der Monomeren, aus denen sie aufgebaut sind. Zur Untersuchung des Einflusses der näheren Umgebung auf die Redoxpotentiale der Redoxharze wurden oligomere Redox-Systeme synthetisiert. Die Po-

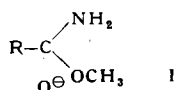
<sup>10)</sup> Vgl. Angew. Chem. 73, 177 [1961].

lykondensationsredoxharze lassen sich als Oxydations- und als Reduktionsmittel verwenden. Eingehend wurden die Reaktion der Redoxharze in der Hydrochinon-Form mit Sauerstoff- und die Bildung von Wasserstoffperoxyd untersucht, ebenso die Oxydation verschiedener organischer Verbindungen mit der Chinon-Form der Redoxharze.

**G. SCHRÖDER**, Darmstadt: *Alkylierungsreaktionen bei der Aminolyse von Polymethylmethacrylat*.

Bei der Einwirkung von wäßrigem Ammoniak auf Polymethylmethacrylat entsteht unter geeigneten Bedingungen eine in Dimethylformamid lösliche makromolekulare Verbindung, welcher die Konstitution eines am Stickstoff partiell methylierten Polydimethacryl-imids mit Sechsringsstruktur zukommt. Die Konstitution ergibt sich aus der Elementarzusammensetzung und dem Vergleich ihres IR-Spektrums mit denen des Polydimethacryl-imids und des Poly-N-methyl-dimethacryl-imids. Die gleiche Substanz läßt sich durch Erhitzen von Polymethacrylamid mit Magnesiummethylat in Methanol darstellen.

Diese ungewöhnlichen N-Methylierungen werden nur beobachtet, wenn die Ausbildung einer tetraedrischen Zwischenstufe (I)



möglich ist, welche als das methylierende Agens angesehen wird.

Die intakte Methylester-Gruppe oder Methanol bewirken unter den angewandten Bedingungen keine N-Methylierung.

Für diese wird ein Reaktionsmechanismus nach dem Schema einer „Concerted reaction“ mit sechsgliedriger Zwischenstufe vorgeschlagen, bei der das methylierende Agens mit einer benachbarten Carbonamid-Gruppe Methylamin abspaltet, welches z.T. im Reaktionsprodukt als N-Methylimid-Gruppe erscheint und z.T. bis zum Trimethylamin weiter methyliert wird.

**G. V. SCHULZ** und **P. WITTMER**, Mainz: *Gleichgewicht und stationäre Zustände bei der radikalischen Polymerisation*.

Bei entsprechenden Temperaturen existiert für die Polymerisation ein thermodynamisch definiertes Gleichgewicht zwischen Aufbau und Abbau, dessen Grundlagen von *Dainton* und *Ivin* sowie *Bywater* geklärt worden sind. Demnach entspricht jeder Temperatur eine Monomerkonzentration  $[M]$ , die im Gleichgewicht mit dem Polymeren steht und welche durch die Gleichgewichtskonstante  $[M] = K = k_w/k_d$  festgelegt ist. Jenseits einer oberen Grenztemperatur (*ceiling temperature*) tritt keine Polymerisation ein.

Bei radikalischen Polymerisationsprozessen treten bei höheren Temperaturen stationäre Zustände auf, die in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichtes liegen, jedoch nicht mit ihm identisch sind. Diese Verhältnisse wurden in der Umgebung von 140 °C an Polymethylmethacrylat bei photochemischem Start experimentell untersucht und ein kinetisches Reaktionsschema abgeleitet. Die Rechnung ergibt, daß die Messung des zu Beginn der Reaktion entstehenden Polymerisationsgrades in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration sehr genau die thermodynamische Gleichgewichtskonstante zu bestimmen erlaubt, während die Endkonzentration des Monomeren nach langer Versuchsdauer vom Radikalfuß und den Geschwindigkeitskonstanten sämtlicher anderer Teilreaktionen des Gesamtvorganges abhängt.

Es läßt sich ableiten, daß außer der thermodynamisch bedingten oberen Grenztemperatur auch eine kinetisch bedingte untere Grenztemperatur (*floor temperature*) existiert, unterhalb welcher wegen des Überwiegens der Abbruchreaktion die Polymerisation unterbleibt.

**ROLF C. SCHULZ** und **U. ODENTHAL**, Mainz: *Optische Aktivität bei Chininsalzen polymerer Säuren*.

Synthetische Polymere zeigen, auch dann, wenn sie mit Hilfe stereospezifischer Katalysatoren hergestellt werden, in der Regel keine optische Aktivität. Man kann aber optisch aktive Polymere darstellen, wenn man von Monomeren mit asymmetrischen C-Atomen ausgeht, oder wenn man Polymere, welche reaktive Gruppen tragen, mit optisch aktiven Verbindungen umsetzt. Eine weitere Darstellungsmethode beruht auf der Salzbindung zwischen polymeren Säuren oder Basen mit niedermolekularen, optisch aktiven Basen bzw. Säuren. Es wurden die Salze aus Chinin und Polycarbonsäure, Polystyrol-sulfonsäure, Poly-p-vinyl-benzoesäure und einem Styrol-Maleinsäure-Copolymeren hergestellt. Die Drehwerte dieser polymeren Salze wurden bei konstanter Wellenlänge (Na-D-Linie) und wechselndem Mol-Verhältnis Chinin/Polysäure in Methanol und Dimethylformamid gemessen. Die Drehwerte unterscheiden sich zum Teil ganz erheblich von denjenigen der Chininsalze mit entspr. niedermolekularen Säuren.

Die Wellenlängenabhängigkeit der Drehwerte im sichtbaren Spektralbereich läßt sich für die niedermolekularen und die makromolekularen Chininsalze durch eine eintierige *Drude*-Gleichung beschreiben. Die Werte für die Rotations- und Dispersionskonstanten der einzelnen Verbindungen wurden bestimmt.

Die Ergebnisse werden unter Berücksichtigung des makromolekularen Baues, insbes. im Hinblick auf stereoreguläre Polymere diskutiert.

**H. J. SINN**, **H. WINTER** und **W. v. TIRPITZ**, München: *Polymerisations- und Isomerisierungsaktivität von Aluminiumtrialkyl, Alkylaluminiumhalogeniden und Ziegler-Misch-Katalysatoren<sup>11)</sup>*.

**G. SMETS** und **J. ROOVERS**, Louvain: *Die Kinetik der cyclischen Polymerisation von Divinyl-Verbindungen*.

Polymerisation von Zimtsäure-vinylester gibt ein Polymeres, dessen Struktur völlig von der Struktur des durch Cinnamoylierung von Polyvinylalkohol erhaltenen Produktes abweicht. Das Polymeres enthält infolge einer Cyclopolymerisation viele  $\gamma$ -Lacton-Ringe, wie durch IR-spektroskopische Analyse gezeigt wurde. Der Sättigungsgrad ist deswegen geringer als der berechnete Wert; die Höhe ist abhängig von der Monomerkonzentration, aber unabhängig von der Polymerisationstemperatur. Das Verhältnis der Wachstums- und der Cyclisierungs-Geschwindigkeitskonstanten ( $k_p/k_c$ ) beträgt 0,09. Bei niedrigen Monomerkonzentrationen ist die Polymerisationsgeschwindigkeit proportional der Monomerkonzentration und der Wurzel der Initiatorkonzentration. Steigt aber die Monomerkonzentration über 3 Mol/l, so verläuft die Polymerisation abnorm: Die Geschwindigkeit ist unabhängig von der Monomerkonzentration und praktisch proportional der Initiatorkonzentration. Diese Ergebnisse werden verglichen mit den Werten, die bei Acrylsäureanhydrid beobachtet wurden, wo  $k_p/k_c = 0,17$  beträgt, und die Polymerisationskinetik analoge Abweichungen zeigt.

**H. A. STUART** und **H. G. ZACHMANN**, Mainz: *Bestimmung des Kristallisationsgrades und dessen Temperaturabhängigkeit mit Hilfe der IR-Methode*.

„Kristalline“ und „amorphe“ Banden sprechen nicht unmittelbar auf das Merkmal „kristalline Ordnung“ oder „amorphe Unordnung“ an, sondern auf eine bestimmte, genau definierte Wechselwirkung der Ketten im Gitter oder auf die cis- oder trans-Stellung der  $\text{CH}_2$ -Gruppen usw. Daher kann die Intensität solcher Banden von Fehlern im Gitter, von einer eventuell auftretenden mesomorphen Ordnung in den nichtkristallinen Bereichen und von der Temperaturbewegung wesentlich beeinflusst werden. Die experimentelle Untersuchung zeigt, daß die „kristalline“ Polyäthylen-Bande bei 13,7  $\mu$  beim Erhitzen, vermutlich infolge von Torsionsschwingungen, stärker abnimmt als es dem aus der Dichte berechneten partiellen Schmelzen entsprechen würde. Auch bei  $^{\circ}\text{Terylen}$  zeigen die „kristallinen“ Banden eine von Bande zu Bande verschiedene Temperaturabhängigkeit. Einige „amorphe“ Banden verschwinden sogar fast vollständig mit zunehmender Temperatur statt, dem partiellen Schmelzen zufolge, zuzunehmen. Bei Messungen bei konstanter Temperatur zeigen alle Banden im Verlauf einer Kristallisation eine übereinstimmende Veränderung mit zunehmendem Kristallisationsgrad. Die Bandenüberlagerung, Reflexions- und Interferenzeffekte, die Streuung und, bei Messungen bei erhöhter Temperatur, die Temperaturstrahlung der Folie verursachen wesentliche Fehler bei der Absorptionsmessung, die zum Teil nur mangelhaft korrigiert werden können.

**K. WALLENFELS**, **H. BENDER**, **G. KEILICH** und **G. BECHTLER**, Freiburg/Brsg.: *Über Pullulan, das Glucan der Schleimhülle von *Pullularia pullulans**.

Der als mikrobielle Verunreinigung in der Brauerei seit langem bekannte schleimbildende Hefepilz *Pullularia pullulans* bildet auf Glucose als einziger C-Quelle stark viscose Nährlösungen, wenn die Schleimhülle sich von den Zellen ablöst. Die Schleimsubstanz wurde isoliert und hat sich als neuartiges Glucose-Polymeres erwiesen. Die Kulturbedingungen für optimale Ausbeute wurden studiert; sie ermöglichen eine bis zu 50-proz. Polymerisation der vorgelegten Glucose. Die Molekülgröße ist durch die Kulturbedingungen zu beeinflussen und offenbar von Stamm zu Stamm verschieden. Aus IR-Spektren und optischer Drehung ( $[\alpha]_D = +192^\circ$ ,  $c = 1,5$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ ) kann man auf das Vorliegen von  $\alpha$ -1  $\rightarrow$  4- und  $\alpha$ -1  $\rightarrow$  6-Bindungen schließen. Permethylierung mit neuer Methode führt zu einem Produkt mit 45,3 %  $\text{OCH}_3$ , das nach Hydrolyse und papierchromatographischer Trennung 40 % 2,3,4-Trimethylglucose, 60 % 2,3,6-Trimethylglucose, Spuren von 2,3-Dimethylglucose und etwa 0,3 % 2,3,4,6-Tetramethylglucose liefert. Die Perjodat-Oxydation liefert nach vollständiger Oxydation keine freie Glucose und spricht für

<sup>11)</sup> Vgl. *Angew. Chem.* 72, 522 [1960].

$39 \pm 1,5\%$  1  $\rightarrow$  6-Bindungen. 5 min Erwärmen mit 2n-Ameisensäure auf  $85-90^\circ\text{C}$  führt zur Spaltung in „Restpullulan“ (90%), ein Oligosaccharid (vermutlich 6 Glucose-Einheiten, 9%) und Glucose (1%). Restpullulan weist 1 $\rightarrow$ 4- und 1 $\rightarrow$ 6-Bindungen im Verhältnis 2:1 auf und wird durch ein Enzym aus *Aerobacter aerogenes* (Pullulanase) 100-proz. zu Maltotriose hydrolysiert. Das Oligosaccharid wird durch Pullulanase nicht angegriffen und hat einen höheren Gehalt an 1 $\rightarrow$ 6-Bindungen. Eine Konstitutionsformel für Pullulan wird diskutiert.

TH. WIELAND, H. DETERMANN und O. ZIPP, Frankfurt/M.: Weitere Ergebnisse der Plastein-Forschung.

Für die Eignung eines Oligopeptids als Plastein-Baustein in der durch Pepsin oder Chymotrypsin katalysierten Polykondensationsreaktion sind aromatische Aminosäuren an beiden Enden offenbar vorteilhaft. Deshalb wurden als Varianten des ersten synthetischen

L-Tyrosyl-L-isoleucyl-glycyl-L-glutamyl-L-phenylalanin

aktiven Pentapeptids<sup>12</sup>) 8 weitere Pentapeptide synthetisiert, die fast alle reaktiv sind. Die Anwesenheit von Leucin anstelle von Isoleucin führt zu besonders hochmolekularen Plasteinen (Mol.-Gew. bis 10000). Wird anstelle der L- die D-Glutaminsäure ins Pentapeptid eingebaut, so bleibt die enzymatische Polykondensierbarkeit erhalten.

H. ZAHN und W. PIEPER, Aachen: Hess-Kiessig-Reflex-in Röntgenogrammen von Oligomeren.

Carbobenzoxy-oligo-aminocapronsäuren<sup>13</sup>), Z-Cap<sub>n</sub>-OH (n = 2–10), wurden von J. Kunde im 50- und 100-g-Maßstab synthetisiert und die Einheitlichkeit bewiesen. Die Langperioden der Verbindungen mit n = 8 bis 10 stehen in keinem Zusammenhang mehr

<sup>12</sup>) H. Determann u. Th. Wieland, erscheint in Makromolekulare Chem.  
<sup>13</sup>) H. Zahn u. D. Hildebrand, Chem. Ber. 90, 320 [1957]; 92, 1963 [1959].

## GDCh-Ortsverband Frankfurt/M.

am 16. Februar 1961

TH. WIELAND, Frankfurt/M.: Multiple Formen von Enzymen.

Im Anschluß an eine Konferenz über denselben Gegenstand, die von der New Yorker Akademie der Wissenschaften vom 1. bis 3. Febr. 1961 veranstaltet wurde, gab Vortr. einen Bericht über andere und eigene, zusammen mit G. Pfeleiderer unternommene Arbeiten über die Lactat-Dehydrogenasen (LDHs). Durch Träger-elektrophorese lassen sich mit Hilfe eines sehr empfindlichen Sprüh-tests an kristallisierten LDH-Präparaten und vor allem in Organ-extrakten verschiedener Tiere mehrere, bis zu 5, mitunter sogar noch mehr Proteine gleicher Wirkung beobachten (D. Jeckel, I. Haupt). Der Anteil der verschieden rasch wandernden „Isoenzyme“ an der Gesamtaktivität der Gewebe ist in sehr charakteristischer Weise verschieden (W. Wörner). So beträgt bei der Herzmuskel-LDH des Säugtiers die Aktivität der beweglichsten Komponenten (I und II) über 80%, und zu diesem Typ gehören auch Niere, Gehirn und Erythrocyten; beim Skelettmuskel, der Leber und Epidermis findet man in gegensätzlicher Verteilung die Hauptaktivität in Bande V. Es bestehen gesetzmäßige Abhängigkeiten einiger physikalisch-chemischer Eigenschaften von der Beweglichkeit der isodynamischen Enzyme: Mit größerer Wanderungsgeschwindigkeit nehmen Affinität zum Substrat, Hitzestabilität, Temperaturkoeffizient und Hemmbarkeit durch Sulfid-Ionen zu. Dieses gleichartige Verhalten zusammen mit den gleichen elektrophoretischen Daten legte den Gedanken an Gleichartigkeit von Banden I bzw. II usw. aus verschiedenen Geweben untereinander nahe. Die quantitative Aminosäure-Analyse der Hydrolysate zahlreicher von W. Gruber und H. L. Reltig gewonnener verschiedener LDHs (ausgeführt von R. Weber im Laboratorium von M. Brenner/Basel) hat jedoch ergeben, daß kein Isoenzym dem anderen chemisch gleicht. Hierfür hatte man schon vorher durch papierelektrophoretischen Vergleich der tryptischen Spaltpeptide Anhaltspunkte gewonnen (K. Rajewsky). Man hat es also mit einer Organspezifität der LDH zu tun, wobei sich sogar die verschieden wandernden Proteine eines Organs chemisch sehr deutlich voneinander unterscheiden. Schließlich wurde über Studien von G. Pfeleiderer und E. D. Wachsmuth, Mainz, am Menschen berichtet, wonach embryonale Organe (Herz, Skelettmuskel) eine andersartige LDH-Verteilung aufweisen als erwachsene, nämlich Hauptaktivität in der mittleren Komponente (III). Im Lauf der Entwicklung bildet sich das endgültige charakteristische Verteilungsmuster aus, und zwar in den ersten Wochen nach der Geburt. Über den biologischen Sinn der beschriebenen Multiplizität können nur Mutmaßungen geäußert werden. [VB 447]

zur Moleküllänge<sup>14</sup>). Sie hängen vielmehr ab vom Lösungsmittel (Alkohol, Dimethylformamid, Eisessig), aus welchem die Verbindungen umkristallisiert wurden. Das am höchsten siedende Dimethylformamid liefert die größten Langperioden. Die Langperioden nehmen durch Tempern ( $10^\circ\text{C}$  unter dem Schmelzpunkt) zu. Gemperte Proben, welche zusätzlich in 5-proz. Phenollösung behandelt werden, liefern eine vergrößerte Langperiode, die nach dem Auswaschen des Phenol wieder auf den Ausgangswert zurückkehrt (reversible Aufweitung der Langperiode durch Quellung)<sup>15</sup>). Ähnliche Versuche wurden an den Bis-benzylurethanen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}[\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}\cdot\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]_n\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}\cdot\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (nach der Formel  $n = 3, 4$ )<sup>16</sup>) aus der Reihe der Urethan-Oligomeren ausgeführt.

Die genannten Oligomeren verhalten sich hinsichtlich ihrer Langperioden wie synthetische Fasern, welche nach Hess und Kiessig<sup>17</sup>) Langperiodenreflexe liefern, deren Lage nicht von der Moleküllänge, sondern von der Vorgeschichte abhängt. Diese Art von Langperioden können gedeutet werden: a) Modell nach Hess und Kiessig<sup>17</sup>), b) Sphärolith-Hypothese<sup>18</sup>), c) Modell Hosemann<sup>19</sup>), d) Kettenüberfaltungsmodell nach Keller<sup>20</sup>) und e) Modell Fischer<sup>21</sup>).

[VB 445]

<sup>14</sup>) H. Zahn, Kurzmittteilung „Röntgenstruktur von linearen Oligomeren“, IUPAC-Symposium Makromoleküle 1959 Wiesbaden.

<sup>15</sup>) H. Zahn u. U. Winter, Kolloid-Z. 128, 142 [1952].

<sup>16</sup>) H. Zahn u. M. Dominik, Makromolekulare Chem., im Druck.

<sup>17</sup>) K. Hess u. H. Kiessig, Z. physik. Chem. 193, 196 [1944].

<sup>18</sup>) H. Zahn, Melland-Textilber. 32, 534 [1951].

<sup>19</sup>) R. Bonart u. R. Hosemann, Vortrag IUPAC-Symposium Makromoleküle 1959 Wiesbaden, I, B 9.

<sup>20</sup>) Vgl. A. Keller u. A. O'Connor, Vortrag IUPAC-Symposium Makromoleküle 1959 Wiesbaden.

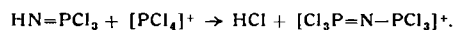
<sup>21</sup>) Vgl. E. W. Fischer, Z. Naturforsch. 12a, 753 [1957].

## Chemische Gesellschaft München

am 21. Februar 1961

MARGOT BECKE-GOEHRING, Heidelberg: Neuere Ergebnisse und Probleme der Chemie der Phosphor-Stickstoff-Verbindungen.

Die seit Davy bekannte Reaktion zwischen Phosphorpentachlorid und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  führt zu unerwarteten Ergebnissen, wenn man sie in Lösungsmitteln nicht zu kleiner Dielektrizitätskonstante (z. B. Nitrobenzol) ausführt.  $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ , das in solchen Lösungen vorliegt, setzt sich schon bei  $45$  bis  $60^\circ\text{C}$  fast quantitativ zu schön kristallisiertem  $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$  um. Kryoskopische Messungen und die Untersuchung der Leitfähigkeit dieses neuen Phosphornitrid-Chlorids in Nitromethan zeigen, daß  $\text{P}_3\text{NCl}_{12}$  in zwei einwertige Ionen dissoziiert. Das kernmagnetische Resonanzspektrum (zwei isolierte Maxima bei  $-21,4 \cdot 10^{-6}$  und bei  $+300 \cdot 10^{-6}$ ) lehrt, daß zwei Arten von Phosphoratomen, die eine verschiedene chemische Umgebung besitzen, in der Verbindung vorhanden sind. Die Werte legen die Formel  $[\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{PCl}_3][\text{PCl}_6]$  (I) nahe.  $\text{SbCl}_5$  gibt  $\text{P}_2\text{NSbCl}_{12}$ . Mit  $\text{SO}_2$  entsteht neben  $\text{OPCl}_3$  und  $\text{OSCl}_2$  quantitativ  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$ , was die Struktur des Kations von I chemisch beweist. Die Reaktion, die zu I führt, wird folgendermaßen gedeutet:



Dementsprechend erhält man, wenn man an Stelle von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Methylammoniumchlorid verwendet,  $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{CH}_3$ .

$\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{POCl}_2$  (II) ist ebenso wie das Kation von I resonanzstabilisiert und entsteht sowohl bei der Reaktion von I mit  $\text{SO}_2$  wie auch bei der Umsetzung der Amide der Phosphorsäure (z. B. von  $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ ) mit  $\text{PCl}_5$  oder der Reaktion von Hydroxylamin-Salzen mit  $\text{PCl}_5$  und  $\text{PCl}_3$ . Das kernmagnetische Resonanzspektrum von II zeigt zwei Dubletts gleicher Intensität, wie sie zwei miteinander koppelnden, chemisch nicht äquivalenten P-Atomen der Koordinationszahl 4 entsprechen. Das gleiche Spektrum erhält man, wenn man das als  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  in der Literatur beschriebene Produkt der Reaktion zwischen  $\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{PCl}_3$  untersucht. Tatsächlich erweist sich dieses Reaktionsprodukt als stickstoffhaltig und identisch mit II. Die Entstehung von II aus  $\text{PCl}_3$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  kann durch eine Folge von Reaktionen gedeutet werden, die denen prinzipiell analog sind, die beim Bleikammerprozeß eine Rolle spielen. [VB 450]