

der Intensität der Absorption von Schwingungen der Kettenbausteine verglichen, so daß Konzentrationsmessungen überflüssig werden. Ein solcher Intensitätsvergleich ist nur dann möglich, wenn die Intensität der Absorption eines Bausteins ungefähr in dem Maß gegenüber der einer Endgruppe geschwächt ist, wie mehr Bausteine als Endgruppen vorhanden sind. Zum Vergleich geeignete, genügend schwache Schwingungen sind die Ober- und Kombinationsschwingungen der Bausteine.

Als Beispiele für die Meßmethodik wurden die Molekulargewichte von Polyester und Polyglykolen bestimmt. Die COOH- bzw. OH-Endgruppen dieser Substanzen sind zum Teil über Wasserstoffbrücken an die Kettenbausteine assoziiert. Das erschwert die Bestimmung ihrer Konzentration aus den OH-Valenzschwingungen. Durch starke Verdünnung der Substanzen mit CCl_4 und Temperaturerhöhung gelingt es, die Assoziation weitgehend zu zerstören. Der Energieunterschied zwischen dem freien und dem assoziierten Zustand einer Endgruppe von Polyglykol 1000 beträgt 3,2 kcal/Mol. Ein weiterer störender Faktor ist der Wassergehalt der Substanzen, da auch die Wassermoleküle an die Polymermoleküle assoziiert sind und in diesem Zustand bei den gleichen Wellenzahlen absorbieren wie die Endgruppen. Durch Temperaturerhöhung und Verdünnung läßt sich jedoch auch diese Assoziation zerstören, so daß der Wassergehalt getrennt meßbar ist; denn im freien Zustand absorbieren die Wassermoleküle bei anderen Wellenzahlen als die Polymerendgruppen. Unter Berücksichtigung dieser Voraussetzungen findet man für das Molekulargewicht von Polyglykolen Übereinstimmung mit ebulliometrisch bestimmten Werten. Außerdem können genaue Aussagen über den Assoziationszustand der Endgruppen gemacht werden. Bei Polyester gelingt weiterhin die Bestimmung des Verhältnisses von Carboxyl- und Hydroxylgruppen. Die obere Grenze für die spektroskopische Molekulargewichtsbestimmung liegt bei etwa 100000 g/Mol. Durch Ersatz der Endgruppen durch stärker absorbierende Gruppen kann die Grenze nach höherem Molekulargewicht geschoben werden. Die Vorteile der Methode sind geringer Subanzverbrauch und geringer Zeitaufwand.

Bevorzugte Solvatation von Polystyrol in binären Lösungsmitteln

H. Lange, Darmstadt

Aus Streulichtmessungen an Polystyrol in den binären Lösungsmitteln Benzol/Cyclohexan, Benzol/n-Hexan, Benzol/Cyclohexanol und Benzol/n-Hexanol wurde das scheinbare Molekulargewicht und daraus die Solvationskonstante sowie der Trägheitsradius der Makromoleküle und der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Druckes in Abhängigkeit von der Temperatur und der Lösungsmittelzusammensetzung bestimmt. Bei den vier Systemen ist die Solvationskonstante innerhalb der Meßgenauigkeit zwischen 20 und 70°C von der Temperatur unabhängig. Wie aus dem Vorzeichen der Solvationskonstante hervorgeht, werden die Polystyrolmoleküle in den vier Systemen von der Komponente Benzol bevorzugt solvatisiert.

Zur Deutung dieser bevorzugten Solvation der Makromoleküle durch eine Lösungsmittelkomponente wurde die Solvationskonstante auf die Zahlen der jeweiligen Lösungsmittelmoleküle in der Solvathülle einer Monomereinheit zurückgeführt. Aus den vorne angegebenen Meßergebnissen lassen sich diese Zahlen jedoch noch nicht trennen bestimmen. Es wurde deshalb lediglich für den Fall, daß das Lösungsmittel aus gleich viel Molekülen beider Komponenten besteht, die Differenz der beiden Molekelpzahlen in der Solvathülle einer Monomereinheit ermittelt. Für diese Differenz ergibt sich beim System Benzol/Cyclohexan 0,3, bei Benzol/n-Hexan 0,7, bei Benzol/n-Hexanol 1,25 und bei Benzol/Cyclohexanol 1,55. Der zweite Virialkoeffizient des osmotischen Druckes nimmt bei den vier Systemen als Funktion der Lösungsmittelzusammensetzung bei konstanter Temperatur vom reinen Benzol ausgehend zunächst mit wachsender Konzentration der jeweiligen zweiten Lösungsmittelkomponente

zu und fällt dann erst ab bis zu negativen Werten, bei denen das Polymere aus der Lösung ausfällt. Den gleichen Verlauf erhält man für das Quadrat des Trägheitsradius der Makromoleküle. Eine Deutung für den anfänglichen Anstieg über die entsprechenden Werte für reines Benzol hinaus kann noch nicht gegeben werden.

Wärmeleitfähigkeit von Polyäthylen-Schmelzen

P. Lohe, Darmstadt

Mit einer neu entwickelten Zylinderapparatur wurde die Wärmeleitfähigkeit von je zwei Phillips-, Ziegler- und Hochdruck-Polyäthylenen mit verschiedenen Schmelzindizes in Abhängigkeit von der Temperatur (120–240 °C) und dem Druck (1–300 kp/cm²) im stationären Meßverfahren bestimmt. Die Meßergebnisse zeigen, daß die Wärmeleitfähigkeit der Schmelze innerhalb der Fehlergrenze nicht von der Temperatur und dem Schmelzindex abhängt. Mit steigendem Druck nimmt die Wärmeleitfähigkeit erwartungsgemäß zu. Ein Vergleich der Meßergebnisse an verschiedenen Polyäthylenen läßt erkennen, daß der Verzweigungsgrad einen Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit der Schmelze hat. Hochdruck-Polyäthylen hat nämlich eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit

$$(\lambda = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ cal}/\text{°C cm sec bei } p = 1 \text{ kp/cm}^2; \\ \lambda = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ cal}/\text{°C cm sec bei } p = 300 \text{ kp/cm}^2)$$

als Phillips- und Ziegler-Polyäthylen

$$(\lambda = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ cal}/\text{°C cm sec bei } p = 1 \text{ kp/cm}^2; \\ \lambda = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ cal}/\text{°C cm sec bei } p = 300 \text{ kp/cm}^2).$$

Die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit von Hochdruck- und Niederdruck-Polyäthylenen läßt sich folgendermaßen deuten: Hochdruck-Polyäthylen enthält auf Grund seines höheren Verzweigungsgrades mehr Streuzentren für die elastischen Wellen als das lineare Niederdruck-Polyäthylen. Nach Debye führt aber eine Zunahme der Zahl der Streuzentren pro Volumeneinheit zu einer Abnahme der Wärmeleitfähigkeit. Ziegler- und Phillips-Polyäthylen haben näherungsweise den gleichen Verzweigungsgrad. Es ist deshalb verständlich, daß die Wärmeleitfähigkeit beider Materialien gleich groß ist.

Zur epitaktischen Abscheidung von Silicium

W. Mönch, Frankfurt/M.

Die epitaktische Abscheidung von Silicium auf (111)-orientierten Si-Unterlagen geschieht durch Zersetzung von SiCl_4 mit hochreinem H_2 . Zur Beladung mit SiCl_4 perlt der Wasserstoff durch das SiCl_4 , dessen Temperatur mit Hilfe eines Peltier-Elementes zwischen –35 und 0 °C auf $\pm 0,1$ °C genau geregelt wird. Die Gaszusammensetzung variiert entsprechend zwischen 0,02 und 0,11 Mol SiCl_4 pro Mol H_2 . Die Si-Abscheidungsrate steigt zunächst mit steigendem SiCl_4 -Gehalt im H_2 an und durchläuft bei 0,1 Mol SiCl_4 /Mol H_2 ein Maximum, das für Abscheidungstemperaturen von 1220, 1160 und 1100 °C etwa 4,2 μ/min , 3,1 μ/min bzw. 1,9 μ/min beträgt. Unabhängig von der Gaszusammensetzung ergibt sich die Aktivierungsenergie für die Si-Abscheidung zu 30 ± 3 kcal/Mol. Dieser Wert stimmt mit den von Tung (1962) angegebenen 26 kcal/Mol im Rahmen der Meßgenauigkeit überein, weicht aber von den 37 kcal/Mol von Theuerer (1961) ab. Die Dicke der aufgewachsenen Schicht wird durch Ausmessung von Stapelfehlern bestimmt, die sich beim Beginn der Abscheidung an der Grenzfläche von Unterlage und aufwachsender Schicht bilden und an der Oberfläche der aufgewachsenen Schicht als Dreiecke angeätzten werden. Die Dichte der Stapelfehler hängt u. a. von der Anlaßzeit vor dem Abscheiden ab. An Scheiben, von denen nach dem Läppen (lapping compound 1800) 35 μ abgeätzt werden, wurden nach dem Anlassen bei 1250 °C und folgender Si-Abscheidung bei 1160 °C die Stapelfehlerdichten N gemessen (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1. Abhängigkeit der Stapelfehlerdichten N (Mittelwerte) von der Anlaßzeit t.

t [min]	<1	1	5	10	.15	20	30
N [cm ⁻²]	10 ⁵	1200	900	600	400	140	80

Der steile Abfall in der ersten Minute ist durch die Reduktion des Quarzfilms auf der Si-Unterlage zu erklären, während bei längerem Anlassen die Zahl der Keime zur Bildung eines Stapelfehlers durch Wanderung von Oberflächenatomen erniedrigt werden dürfte. Werden nach dem Läppen bis zu 70 μ abgeätz, so liegt nach 30 min Anlaßdauer die mittlere Stapelfehlerdichte ebenfalls bei 80 cm⁻². Nach einem Abätzen von 80–100 μ sinkt sie auf etwa 10 cm⁻², wobei auch Scheiben mit 1 cm⁻² erhalten werden.

Bestimmung der Rotationsbehinderung der Segmente von Polyäthylenglykolen aus Viscositätsmessungen

G. Mühl, Darmstadt

Im Molekulargewichtsbereich von 200 bis 35000 g/Mol wurde an 12 Polyäthylenglykol-Proben der Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht linearer Kettenmolekülen und der Viscositätszahl von Lösungen dieser Moleküle untersucht. Die Meßergebnisse können bei Molekulargewichten unter etwa 4000 g/Mol nicht mehr durch die Beziehung $[\eta] = k \cdot M^a$ mit konstanten Werten für k und a beschrieben werden.

Die Abweichung von dieser Gleichung kann erklärt werden, wenn man mit Meyerhoff annimmt, daß sich mit abnehmendem Molekulargewicht nicht nur die Größe, sondern auch die Form der gelösten Moleküle ändert. Die Form einer gelösten Molekel – beschrieben durch das Achsenverhältnis eines dem Knäuel äquivalenten Rotationsellipsoids – ändert sich bei kleinen Molekülen umso mehr mit deren Molekulargewicht, je mehr die Drehbarkeit ihrer einzelnen Kettenglieder oder Kettensegmente aus sterischen oder energetischen Gründen eingeschränkt wird. Aus der Abweichung der Meßergebnisse bei kleinen Molekulargewichten von der bei großen Molekulargewichten gültigen Beziehung $[\eta] = k \cdot M^a$ wurde die Behinderung der Drehbarkeit der Kettenglieder für Polyäthylenglykole in verschiedenen Lösungsmitteln berechnet. Polyäthylenglykomoleküle besitzen keine Seitenketten und haben in der Kette Sauerstoffatome eingebaut; die Drehbarkeit wird deshalb fast nur durch die Lösungsmittelmoleküle behindert. Die Behinderung der Drehbarkeit nimmt in der Reihenfolge Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Dimethylformamid und Wasser zu. Lösungsmittelmoleküle mit Dipolmoment behindern die Drehbarkeit mehr als Moleküle ohne Dipolmoment. Nach den bisherigen Messungen besteht kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Behinderung der Drehbarkeit und derjenigen Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, welche in die Größe a der obigen Gleichung eingeht.

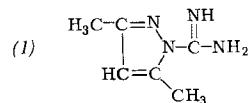
[VB 753]

6. Europäisches Peptidsymposium

Athen, 15.–20. September 1963

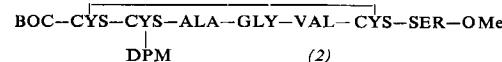
Die Reihe der alljährlichen Treffen europäischer Peptidchemiker (1961 in Moskau; 1962 in Oxford) wurde in diesem Jahr in Athen, dem südlichsten Zentrum der Peptidchemie in Europa, fortgesetzt. Es fanden sich dazu etwa siebzig Spezialisten aus 10 europäischen Ländern sowie einige Gäste aus Israel und den USA ein. Neben 44 Vorträgen [1] war durch L. Zervas und Mitarbeiter eine kunsthistorische Führung und ein reichhaltiges geselliges Programm vorbereitet worden.

Ein Höhepunkt der Veranstaltung war der Bericht von R. Schwyzer und P. Sieber, Basel, über die Synthese des Adrenocorticotropen Hormons (ACTH) mit 39 Aminosäuren in einer Kette. Durch konsequente schrittweise Verlängerung am Amino-Ende wurde das carboxyl-endständige Pentadecapeptid synthetisiert, das dann zusammen mit Bausteinen aus der schon früher beschriebenen Partialsynthese zur Darstellung des vollständigen Hormons diente. Der Erfolg läßt erkennen, daß die mit dem reversiblen Schutz der α - und γ -Carboxyl- und der ϵ -Amino-Gruppen zusammenhängenden Probleme durch die Einführung des tert.-Butyl-Rests grundsätzlich gelöst sind. Ein Teil der Vorträge beschäftigte sich daher mit den anderen trifunktionellen Aminosäuren. Die oft unbefriedigende Regenerierung von Arginin aus Nitroarginin läßt sich nach M. Iselin, Basel, glatt bewerkstelligen, wenn man die Hydrierung mit Raney-Nickel als Katalysator ausführt. Andernfalls reagiert die intermediär entstehende N-Nitroso-Verbindung zu einer Vielzahl von Nebenprodukten. Einen anderen Ausweg fand M. Bodanszky,



[1] Der Wortlaut der Vorträge wird bei Pergamon Press, London, gedruckt, wie das zum erstenmal im Vorjahr der Fall war (Peptides, Proceedings of the 5th European Symposium, Oxford 1962. Pergamon Press 1963).

New Brunswick: er führt den späteren Arginin-Rest als N-Phthaloyl-Ornithin in den Peptidverband ein und verwandelt ihn dann nach Abspaltung der Schutzgruppe (3 Äquiv. Hydrazin in Dimethylformamid) mit Hilfe von 1-Guanido-3,5-dimethyl-pyrazol (1) nachträglich in einen Arginin-Rest. Tert.-butyloxycarbonyl-nitroarginin war in den Händen von E. Wünsch, München, ein geeignetes Derivat zur Synthese von Peptidhormon-Bruchstücken, ebenso die O-tert.-Butylaminosäuren, die man durch Anlagerung der N-Acyl-amino-säure-p-nitro-benzylester an Isobuten und nachträgliche Hydrogenolyse der Estergruppierung erhält. Nach L. Kisfaludy, Budapest, eignet sich die p-Chlorbenzyl-Gruppe zur selektiven Blockierung der Hydroxyl-Funktion, da sie durch HBr in Eisessig nicht, dagegen leicht durch Hydrogenolyse abgespalten werden kann. Ihre Einführung ist jedoch nur durch Totalsynthese des entspr. Aminosäure-Derivats möglich. Die Acylierung von Hydroxyaminosäuren mit Acylaminosäuren am Sauerstoff gelingt nach J. S. Morley, Alderley Park, am besten mit Dicyclohexyl-carbodiimid in Aceton unter Zusatz von einem Äquiv. Pyridin. Phosphorsäure-Reste an der Hydroxylgruppe des acylierten Serins führen bei der alkalischen Hydrolyse zur Bildung von Oxazolinen, wie C. Zioudrou, New Haven, berichtete.



Besondere Aufmerksamkeit verdient, vor allem für die Synthese des Insulins, der selektive Schutz der Mercaptogruppe des Cysteins. Durch Verwendung der Trityl- und der Diphenylmethyl(DPM)-Gruppe gelang der Athener Arbeitsgruppe unter L. Zervas die Synthese des Teils der Insulin-A-Kette (2), der den kleinen Disulfid-Ring enthält. St. Guttmann, Basel, verwendet die durch Umsatz von Cysteinhydrochlorid mit dem Isocyanat $C_2H_5-N=C=O$ entstehende Thiourethan-Gruppierung zur reversiblen Maskierung der Mercapto-Gruppe. Sie ist stabil gegen Säure und wird durch