

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 Lappen bis zu 70 μ abgeätzt, 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 Viskositätsmessungen

G. Müh, Darmstadt

Im Molekulargewichtsbereich von 200 bis 35 000 g/Mol wurde an 12 Polyäthylenglykol-Proben der Zusammenhang zwischen dem Molekulargewicht linearer Kettenmolekeln und der Viskositätszahl von Lösungen dieser Molekeln 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 Molekeln ändert. Die Form einer gelösten Molekel – beschrieben durch das Achsenverhältnis eines dem Knäuel äquivalenten Rotationsellipsoids – ändert sich bei kleinen Molekeln 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. Polyäthylenglykole besitzen keine Seitenketten und haben in der Kette Sauerstoffatome eingebaut; die Drehbarkeit wird deshalb fast nur durch die Lösungsmittelmolekeln behindert. Die Behinderung der Drehbarkeit nimmt in der Reihenfolge Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Dimethylformamid und Wasser zu. Lösungsmittelmolekeln mit Dipolmoment behindern die Drehbarkeit mehr als Molekeln 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]

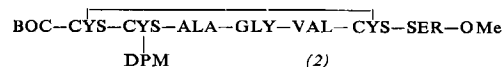
6. Europäisches Peptidsymposium

Athen, 15. – 20. September 1963

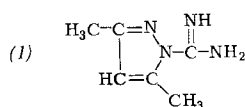
Die Reihe der alljährlichen Treffen europäischer Peptidchemiker (1961 in Moskau; 1962 in Oxford) wurde in diesem Jahr in Athen, dem südlichsten Zentrum der Peptidchemie in Europa, fortgesetzt. Es fanden sich dazu etwa siebzig Spezialisten aus 10 europäischen Ländern sowie einige Gäste aus Israel und 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*,

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.-Butyl-aminosäuren, die man durch Anlagerung der N-Acyl-aminosäure-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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{-N=C=O}$ entstehende Thiourethan-Gruppierung zur reversiblen Maskierung der Mercapto-Gruppe. Sie ist stabil gegen Säure und wird durch



[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).