

Schrumpfung einher. Die optimale Sauerstoff-Konzentration beträgt 15 bis 20 %. Die Faser AF ist feuerfest und widersteht einer 100-mal stärkeren Wärmestrahlung als gewöhnliche Textilgewebe. Bei längerer Einwirkung hoher Temperaturen verliert sie allmählich ihre Zugfestigkeit. Bei 900 °C wird sie innerhalb 3 Stunden restlos abgebaut. Weitere Eigenschaften zeigt Tabelle 8. Die Faser eignet sich zur Herstellung feuerfester Kleidung und Gewebe, von denen kein hoher Abriebwiderstand verlangt wird.

IV. Schluß

Die vorliegende Arbeit sollte auf den Zusammenhang zwischen Polymerstruktur und Eigenschaften von Filmen und Fasern aufmerksam machen und den Weg zur weiteren technischen Entwicklung hitzebeständiger Polymerer weisen. Tabelle 9 faßt die Eigenschaften der höchstschmelzenden Fasern und Filme zusammen.

Eingegangen am 8. Oktober 1963 [A. 373]

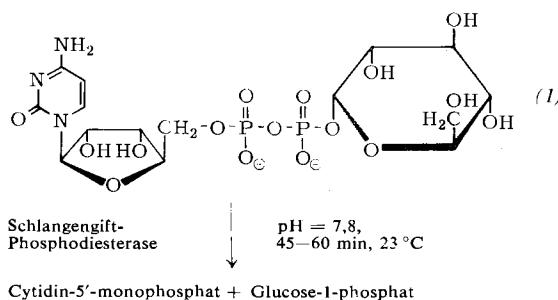
ZUSCHRIFTEN

Enzymatische Reaktionen auf Ionenaustausch-Dünnsschichtplatten

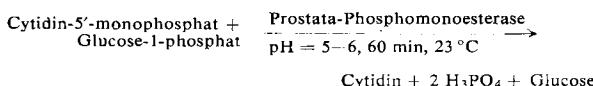
Von Dr. K. Randerath und Dr. Erika Randerath

John Collins Warren Laboratories, Huntington Memorial Hospital of Harvard University
und
Biochemical Research Department, Massachusetts General Hospital und Harvard Medical School [*]

Mono- und Oligonucleotide lassen sich durch Anionenaustausch-Dünnschicht-Chromatographie an Polyäthylenimin-Cellulose trennen [1]. Wir fanden, daß man enzymatische Reaktionen unmittelbar auf der Ionenaustausch-Schicht ausführen kann. Als Beispiel nennen wir den Abbau von Cytidin-diphosphatglucose (1) zu Cytidin-5'-monophosphat und Glucose-1-phosphat:



Man trägt eine gepufferte Lösung des Enzyms auf den Substanzfleck auf und deckt diesen mit paraffinierter Folie, z. B. Parafilm®, ab. Die Abbauprodukte werden dünnenschichtchromatographisch getrennt, mit bekannten Verbindungen verglichen und nach Elution quantitativ bestimmt. Man kann die Monophosphate weiter zu Cytidin, Orthophosphat und Glucose abbauen, wenn man nach Vorbehandlung mit Phosphodiesterase eine Lösung von Prostata-Phosphomonoesterase auf den Substanzfleck aufbringt:



Geeignete Substrate für die Phosphodiesterase-Reaktion sind außer Nucleotidzuckern auch andere Diester der Pyrophosphorsäure, z. B. Diphosphopyridinnucleotid, sowie Oligonucleotide mit endständiger freier 3'-Hydroxylgruppe. Mit Milz-Phosphodiesterase lassen sich Oligonucleotide mit endständiger freier 5'-Hydroxylgruppe und mit Ribonuclease 2',3'-Cyclo-nucleosidmonophosphate auf der Ionenaustausch-Schicht abbauen. Die Schicht hat keinen Einfluß auf die Spezifität der untersuchten Enzyme.

Die Methode eignet sich nicht nur zur Spurenanalyse von Nucleotiden (Mengen $< 10^{-9}$ Mol), sondern auch als empfindliches Nachweisverfahren bei Enzymfraktionierungen.

Eingegangen am 20. März 1964 [Z 700]

[*] Anschrift: Massachusetts General Hospital, Boston 02114 (USA).

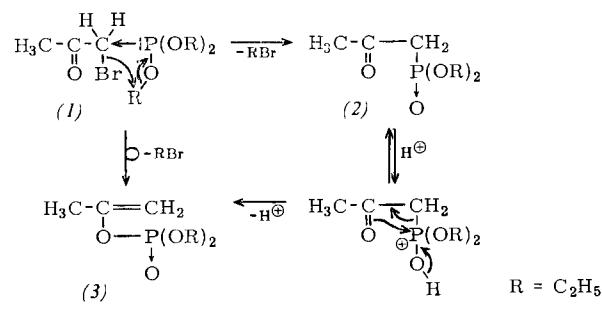
[1] K. Randerath, *Angew. Chem.* 74, 780 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 553 (1962); G. Weimann u. K. Randerath, *Experientia* 19, 49 (1963); K. Randerath, *Biochim. biophys. Acta* 61, 852 (1962).

Phosphonester-Enolphosphatester-Umlagerung

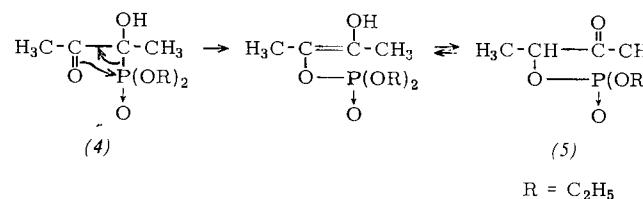
Von Priv.-Doz. Dr. H. Machleidt und Dr. G. U. Strehlke

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

Bei der Umsetzung von Bromaceton (1) mit Triäthylphosphit bei 140 bis 170 °C entstehen die Verbindungen (2) und (3) [1] etwa im Verhältnis 1:1. Das Verhältnis wechselt und verschiebt sich bei längerer Reaktionszeit zu Gunsten von (3). Wahrscheinlich bildet sich (3) zum Teil über (2) [2]. Dafür spricht, daß sich (2) bei 170 °C in Gegenwart von 2 % H₃PO₄ in 13 Std. zu 50 % in (3) umlagert. In Gegenwart von 0,5 % H₃PO₄ beträgt die Umlagerung 12 %, in Abwesenheit von Säuren weniger als 1 %. Auch in einer 2-proz. Lösung von H₃PO₄ in Nitrobenzol oder Mesitylen bei 170 °C lagert sich (2) in (3) um.



Daß es sich um eine intramolekulare Umlagerung und nicht um eine intermolekulare Transphosphorylierung handelt, wird dadurch bewiesen, daß zugesetztes 2-Butanon [3 Mol/Mol (2)] die Reaktion nicht beeinflußt.



Möglicherweise verläuft die leicht eintretende Umwandlung (4) \rightarrow (5) [3] ähnlich.

Eingegangen am 23. März 1964 [Z 723]

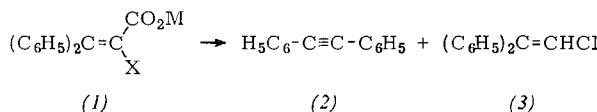
- [1] N. Kreutzkamp u. H. Kayser, Chem. Ber. 89, 1614 (1956); A. N. Pudovik u. V. P. Avery'Anava, J. allg. Chem. (russ.) 26, 1426 (1956); Chem. Abstr. 50, 14512 (1956).
 [2] F. Cramer, Angew. Chem. 72, 239 (1960).
 [3] V. A. Kukhtin, V. S. Abramov u. K. M. Orekhova, Ber. Akad. Wiss. USSR 128, 1198 (1959); Chem. Abstr. 54, 7536 (1960).

Arylumlagerungen bei der Thermolyse β-arylierter α-Halogenacrylate [*]

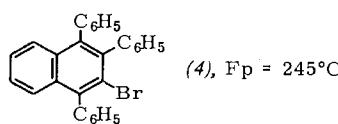
Von Doz. Dr. G. Köbrich und Dipl.-Chem. H. Fröhlich

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

In Weiterführung von Untersuchungen über die Thermolyse von o-Halogenbenzoaten [1] haben wir die Decarboxylierung von β-arylierten α-Halogenacrylaten (1) im Hinblick auf ihre Fähigkeit zur α-Eliminierung untersucht. Aus (1a)–(1c) bildet sich beim trockenen Erhitzen vor allem Tolan (2) [(1a): 88 %, (1b): 52 %; (1c): 35 %], aus (1c) außerdem ca. 1 % 1,2,4-Triphenyl-3-bromnaphthalin (4), identifiziert durch ein unabhängig aus Diphenylisobenzofuran und β-Bromstyrol durch Diensynthese gewonnenes Vergleichspräparat.

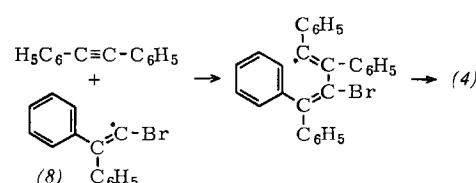
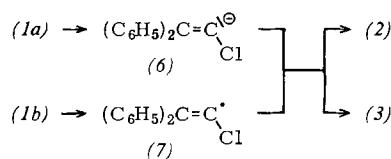


- a: M = K, X = Cl
 b: M = Ag, X = Cl
 c: M = Ag, X = Br
 d: M = Ag, X = H



(1b) und (1c) liefern außerdem polymere Produkte, die auch bei der Zersetzung von Silber-α-chlor-β-phenylacrylat neben 21 % Phenylacetylen und 3,4 % Diphenyl-diacylenen, $\text{H}_5\text{C}_6\text{-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{C-C}_6\text{H}_5$, zu beobachten sind.

Die Zersetzungstemperaturen [(1a): 325 °C; (1b): 220 bis 270 °C] werden bei Verwendung von Dimethylsulfoxid (DMSO) als Lösungsmittel auf 150–190 °C erniedrigt. Unter diesen Bedingungen erhält man Tolan und 1,1-Diphenyl-2-halogenäthylen (3). Das Mengenverhältnis wird vom Kation beeinflusst, was auf einen unterschiedlichen Zerfallsmechanismus hindeutet: aus (1a) entstehen 72 % (3) neben 19 % (2), aus (1b) dagegen 11 % (3) und 62 % (2), daneben in geringer Menge 1,1-Diphenyläthylen (5) und Benzophenon. Letzteres geht, wie der Blindversuch lehrt, unter den Reaktionsbedingungen aus (5) hervor. Aus Silber-α-chlor-β,β-bis-(p-anisyl)-acrylat [(1b), $\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ statt C_6H_5] entsteht in 76,5-proz. Ausbeute das entsprechende Acetylen (2); ein Halogenäthylen [entsprechend (3)] war nicht nachweis-

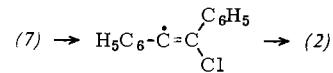


bar. Styrol wird beim Zerfall des Silbersalzes, jedoch nicht bei dem des Kaliumsalzes polymerisiert.

Wir folgern aus diesen und weiteren [2] Befunden, daß aus der Decarboxylierung des Kaliumsalzes (1a) das Carbanion (6), aus der des Silbersalzes (1b) das Radikal (7) hervorgeht. Beide lagern sich ohne Lösungsmittel unter Cl-Eliminierung und Phenylwanderung in Tolan um. Das aus (1c) entsprechend resultierende Radikal (8) addiert sich teilweise an bereits gebildetes Tolan und cyclisiert unter H-Abspaltung zum Naphthalinderivat (4) [3].

Das anionisierbare DMSO [4] vermag den überwiegenden Teil von (6) vor der Eliminierung durch Protonierung zum Halogenäthylen (3) abzufangen, ist jedoch als Wasserstoffdonator zu wenig geeignet, um das Radikal (7) entsprechend abzusättigen.

Eine ebenfalls denkbare Phenylumlagerung vor der Halogenabspaltung gemäß



glauben wir auf Grund der Befunde ausschließen zu können, daß das chlorfreie Silbersalz (1d) bei der trockenen Zersetzung ohne Umlagerung des Kohlenstoffgerüstes lediglich (5) (39 %) und ca. 1 % Benzophenon liefert und daß sich bei der Thermolyse von (1b) in DMSO kein Chlorstilben nachweisen läßt.

Der Schritt (6) \rightarrow (2) findet seine Entsprechung in der basen-initiierten Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung [5]. Die Thermolyse des Kaliumsalzes (1a) repräsentiert die bislang einzige Methode, um diese Isomerisierung in nicht-alkalischen Milieu zu erzwingen. Eine durch Radikale ausgelöste Arylwanderung an Olefinen [entsprechend (7) \rightarrow (2)] war bis jetzt nicht bekannt. Sie wird von uns unter anderem im Hinblick auf das (angesichts des nachgewiesenen 1,1-Diphenyläthylen) denkbare Auftreten eines Olefincarbens untersucht.

Eingegangen am 13. April 1964 [Z 722]

[*] IV. Mitteilung: Zur Existenz von C-Atomen mit Halogen- und Alkalimetallsubstituenten. – III. Mitteilung: G. Köbrich u. K. Flory, Tetrahedron Letters 1964, 1137.

[1] G. Köbrich, Chem. Ber. 92, 2985 (1959); 96, 2544 (1963); Liebigs Ann. Chem. 664, 88 (1963).

[2] G. Köbrich, H. Fröhlich u. W. Drischel, unveröffentlicht.

[3] Vgl. ähnliche Cyclisierungen bei O. Blum, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 881 (1929); L. I. Smith u. H. H. Hoehn, J. Amer. chem. Soc. 63, 1184 (1941); E. H. Braye, W. Hübel u. I. Caplier, ibid. 83, 4406 (1961).

[4] E. J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 866 (1962).

[5] Übersicht: G. Köbrich, Angew. Chem. 76, (1964), im Druck; Angew. Chem. internat. Edit. 3 (1964), im Druck.

Polymethylen durch Umsetzung von Diazomethan mit Diboran

Von G. H. Dorion, S. E. Polchlopek [*] und E. H. Sheers

American Cyanamid Company, Stamford, Connecticut (USA)

Zur Herstellung von Polymethylen bei Raumtemperatur versetzen wir eine ätherische Lösung (80 ml) von Diazomethan (0,016 Mol) mit 1 mMol Diboran in 0,8 ml trockenem Tetrahydrofuran [1]. Wir erhielten Polymethylen in annähernd theoretischer Ausbeute. Der Polymer erwies sich als hochkristallin (mikroskopische Untersuchung) und schmolz bei 136 °C. Sein IR-Spektrum ergab, daß der Gehalt an Methyl- und Methylengruppen im Verhältnis $< 1:1000$ stand. Ein typisches Präparat enthielt 1,02 % Bor und zeigte ein Molekulargewicht von > 20000 (ebulliometrische Messung in Toluol).