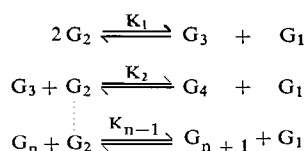
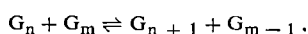


Amylomaltase katalysiert die Einstellung der Gleichgewichte



(G_1 = Glucose, G_2 = Maltose usw.). Durch Dünnschichtchromatographie wurden die Molzahlen der Oligomeren nach Einstellung der Gleichgewichte bestimmt und daraus die Gleichgewichtskonstanten berechnet. Da eine Trennung bis zur Maltopentaose gelingt, konnten die Konstanten K_1 , K_2 , K_3 und aus der Gesamtmenge der Oligomeren vom Hexameren an aufwärts die mittlere Gleichgewichtskonstante \bar{K} für die höheren Oligomeren ermittelt werden. Für 23 °C findet man $K_1 = 0,91$; $K_2 = 1,00$; $K_3 = 1,03$; $\bar{K} = 1,04$.

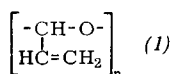
Weitere Versuche ergaben, daß das Enzym nicht auf Maltose spezialisiert ist, sondern die Einstellung der angegebenen Gleichgewichte auch mit reiner Maltotriose oder Maltotetraose als Substrat katalysiert. Die allgemeine Reaktionsgleichung lautet daher



Über den mit Säuren katalysierten Abbau von Poly-3,4-acrolein

R. C. Schulz, G. Wegner und W. Kern, Mainz

Durch anionische Polymerisation von Acrolein mit Natriumcyanid unterhalb 0 °C kann struktureinheitliches Poly-3,4-acrolein (1) hergestellt werden. Acrolein polymerisiert unter diesen Bedingungen ausschließlich über die C–O-Doppelbindung. Die Polymeren sind farblose Pulver, lösen sich in vielen organischen Lösungsmitteln und erweichen bei 70 bis



80 °C. Im Gegensatz zu anderen polymeren Aldehyden, die sich oft schon bei Zimmertemperatur spontan zersetzen, zeigt Poly-3,4-acrolein eine bemerkenswerte Stabilität, es wird aber ebenfalls durch Säuren abgebaut. Dieser säurekatalysierte Abbau wurde viscosimetrisch verfolgt. Die kinetische Untersuchung ergab, daß der Abbau fast ausschließlich durch Kettenspaltung vor sich geht. Die Kettenspaltung hat keine Reißverschlußreaktion zur Folge. Die Aktivierungsenergie der Kettenspaltung beträgt in Dioxan 10,6 kcal/Mol und in Chloroform 12,8 kcal/Mol. Eine säurekatalysierte Depolymerisation tritt nur in untergeordnetem Maße auf. Sie wurde durch UV-spektroskopische Bestimmung des bei der Hydrolyse gebildeten monomeren Acroleins kinetisch verfolgt. Die Aktivierungsenergie der Depolymerisation beträgt 19,8 kcal/Mol.

Die Stabilität von Poly-3,4-acrolein gegen Säuren wird mit der Bildung eines resonanzstabilisierten, kationischen Bruchstückes erklärt; dadurch wird die Aktivierungsenergie für die Depolymerisation stark erhöht.

Chemische Relaxation der Strukturumwandlung von Biopolymeren

G. Schwarz, Göttingen

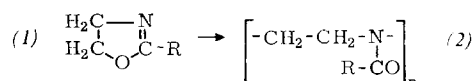
Strukturumwandlungen von Biopolymeren in Lösung bestehen im allgemeinen aus einer sehr großen Zahl von Elementarschritten. Die Anwendung von chemischen Relaxationsverfahren zur Erforschung der Kinetik solcher Prozesse führt auf Relaxationskurven mit einem komplizierten Spek-

trum von Relaxationszeiten, aus denen sich ein Mittelwert der Relaxationszeit bestimmen läßt. Mit Hilfe eines kinetischen Modells der Strukturumwandlung, bestehend aus schnellen Wachstums- und langsamen Keimbildungsschritten, gelingt es, diesen Mittelwert auch theoretisch zu ermitteln. Unter bestimmten Umständen können für dieses Modell auch ganze Relaxationskurven berechnet werden. Für den Fall der Helix-Knäuel-Umwandlung von Polypeptiden erhält man mittlere Relaxationszeiten in der Größenordnung von 10⁻⁷ Sekunden. Die bisher vorliegenden experimentellen Ergebnisse stehen damit im Einklang.

Über die Polymerisation der Δ²-Oxazoline

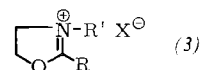
W. Seeliger und W. Thier, Marl

Δ²-Oxazoline (1) lassen sich durch kationische Katalysatoren in hochmolekulare Poly-N-acyläthylenimine (2) überführen.



Die Oxazolinpolymerisation ist exotherm, als Triebkraft ist die Umwandlung der Iminoester- in die energiereichere Amidstruktur anzusehen.

Die Δ²-Oxazoline polymerisieren erst oberhalb 110 °C genügend schnell. Meist wird innerhalb weniger Stunden ein vollständiger Umsatz erreicht. Die Unterbrechung der Polymerisation bei unvollständigen Umsätzen liefert Produkte mit relativ niedrigen Werten der reduzierten Viscosität.



Als Katalysatoren sind Verbindungen der Formel (3) geeignet, die als solche eingesetzt oder durch Zugabe von starken Säuren, deren Estern oder Anhydriden zu den basischen Δ²-Oxazolinen in situ erzeugt werden können. R' ist dabei H, Alkyl oder Acyl und X[⊖] das schwach nucleophile Anion einer starken Säure. Wirksam sind auch Friedel-Crafts-Katalysatoren. Bewährt haben sich Schwefelsäure und Dialkylsulfate, Sulfonsäuren und deren Alkylester, Alkyljodide, p-Toluolsulfonsäure-benzoesäure-anhydrid, Jod, die kristallinen Salze von Δ²-Oxazolinen mit p-Toluolsulfonsäure oder Perchlorsäure sowie BF₃-Ätherat oder p-Nitrophenyldiazonium-fluoroborat.

Es wird ein Mechanismus der Δ²-Oxazolinpolymerisation vorgeschlagen, bei dem die aktiven Endgruppen aus Oxazoliniumkationen bestehen, die formal mit ihren Oxoniumgrenzstrukturen auf die basischen Monomermoleküle alkylierend wirken und so zur Bildung neuer Oxazoliniumkationen führen. Nach dieser Vorstellung sollten „lebende Polymere“ mit stabilen Endgruppen und enger Molgewichtsverteilung entstehen.

Zur Polymerisation wird in der Regel das unverdünnte Monomere eingesetzt, doch ist die Zugabe von Lösungsmitteln möglich.

Copolymerisation in Systemen mit einem Polymerisations-Depolymerisations-Gleichgewicht

P. Wittmer, Ludwigshafen

Eine der Voraussetzungen für die Gültigkeit der bekannten Copolymerisationsgleichung^[10] ist die Irreversibilität aller Wachstumsreaktionen. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, so muß die Depolymerisationsreaktion in Betracht gezogen werden. Für den Fall, daß der Wachstumsschritt der Homo-