

Styrols; gleichzeitig findet man eine starke Erniedrigung des Molekulargewichts. Da Zusätze von Diphenylpikrylhydrazyl die Reaktion völlig unterdrücken, dürfte diese radikalischer Natur sein. Aufgrund der gefundenen Abhängigkeit der relativen Polymerisationsgeschwindigkeit vom Molenbruch der Mischungen wird eine Energieübertragung von Styrol auf HCB angenommen. Diese Annahme läßt sich dadurch stützen, daß durch Zugabe von Quenchern (wie z. B. Anthracen) die Energieübertragung aufgehoben wird.

[\*] Dr. K. Gorzny, Dipl.-Chem. K. Gröbel und Dr. H. Drawe  
Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage  
517 Jülich, Postfach 365

## Probleme bei der Blockierung von Thiolgruppen in Polypeptiden

Von G. Ebert (Vortr.) und Chr. Ebert[\*]

Die Untersuchung von Keratinfasern erfordert oft eine Reduktion der -S-S-Brücken und die Blockierung der dabei erhaltenen SH-Gruppen. Hierfür werden z.B. Monojodacetat, Monojodacetamid, *N*-Äthylmaleinimid, Phenylquecksilberhydroxid und Methyljodid verwendet. Die meisten dieser Blockierungsmittel enthalten also hydrophile, ionische oder polare Gruppen und sind außerdem sehr viel größer als das substituierte H-Atom. Infolge der Wechselwirkung der eingeführten Gruppen untereinander und mit den Aminosäureseitenketten sowie durch sterische Effekte kann eine zusätzliche vom Blockierungsmittel abhängige Konformationsänderung der Proteinmoleküle eintreten.

Die kleine, unpolare CH<sub>3</sub>-Gruppe (eingeführt mit CH<sub>3</sub>I, wie von Harris vorgeschlagen) scheint ein Minimum an derartigen Störungen zu gewährleisten. Eine Nachprüfung ergab jedoch, daß ein nicht unerheblicher Teil der primär gebildeten SCH<sub>3</sub>-Gruppen zum Dimethylsulfoniumsalz des Cysteins weitermethyliert wird, das unter (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S-Abspaltung zu peptidgebundenem Dehydroalanin führt. Dessen Doppelbindung reagiert zwar nur zu einem sehr geringen Teil mit benachbarten Lysin-ε-Aminogruppen zu Lysinoalanin, jedoch können auch durch geringe derartige Vernetzungen die Eigenschaften des Proteins wesentlich verändert werden.

Es wurde der Ordnungs-Unordnungsübergang von partiell reduzierten und mit CH<sub>3</sub>I sowie JCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup> blockierten Keratinfasern differentialcalorimetrisch und durch Schrumpfungsmessungen untersucht. Dabei ergab sich ein sehr deutlicher Unterschied sowohl hinsichtlich der Temperaturlage, der aufgenommenen Wärmemenge und der Kooperativität des Vorgangs. Bei den Proteinfasern, in die bei der SH-Gruppenblockierung ionische Gruppen eingeführt wurden, sind diese Größen deutlich herabgesetzt; dies deutet auf eine erhebliche Änderung der Proteinkonformation im Sinne einer Verminderung des Ordnungsgrades hin.

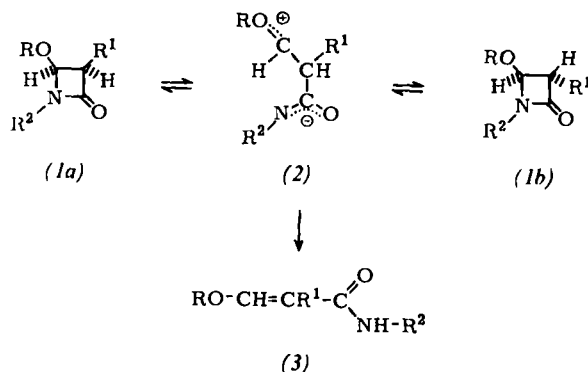
[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Ebert und Dipl.-Chem. Chr. Ebert  
Institut für Polymere der Universität  
355 Marburg, Marbacher Weg 15

## Mechanismus der Bildung und Isomerisierung von β-Lactamen

Von F. Effenberger (Vortr.) und G. Prosser[\*]

Kinetische und stereochemische Untersuchungen der Reaktion von Enoläthern mit Sulfonylisocyanaten führen zu einem vertieften Verständnis polarer 2+2-Cycloadditionen. Das Isocyanat addiert sich stereospezifisch an *cis*- und *trans*-Enoläther zu den β-Lactamen (1).

Die Isomerisierung (1a) ⇌ (1b) und die irreversible Bildung von (3) verlaufen über die polare Zwischenverbindung (2). Entscheidend für die Isomerisierungsgeschwindigkeit sind die Ringspannung in (1) und die Stabilisierung von (2).



Aus den relativen Stabilitäten der eingesetzten Enoläther und der gebildeten β-Lactame, den Reaktionsgeschwindigkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln sowie den Aktivierungsparametern sind Aussagen über den Übergangszustand dieser Cycloaddition möglich.

[\*] Doz. Dr. F. Effenberger und Dr. G. Prosser  
Institut für Organische Chemie der Universität  
7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14/16

## ESR-spektroskopische Untersuchung strahlenchemisch induzierter Elektronenübertragungsprozesse in wäßrigen Lösungen

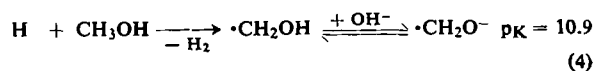
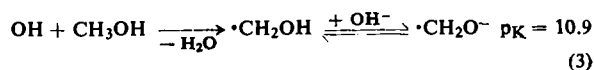
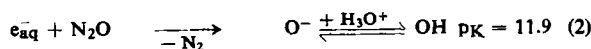
Von K. Eiben[\*]

Die direkte Untersuchung von strahlenchemisch eingeleiteten Elektronenübertragungsreaktionen in wäßrigen Lösungen ist mit der in-situ-ESR-Technik möglich. Der fokussierte Strahl eines 2.8-MeV-Elektronenbeschleunigers ist dabei auf eine flache Quarzelle im ESR-Resonator gerichtet. Diese wird von einer Lösung durchströmt, in der durch die Bestrahlung eine stationäre Konzentration von Radikalen (> 10<sup>-7</sup> mol/l) erzeugt wird [1].

Die bei der Radiolyse des Wassers nach Gl. (1) intermediär



gebildeten hydratisierten Elektronen ( $e_{aq}^-$ ) [2] und H-Atome konnten direkt nachgewiesen werden. Durch Sättigen des Wassers mit N<sub>2</sub>O (ca. 2 · 10<sup>-2</sup> mol/l) und Zusatz eines aliphatischen Alkohols (ca. 10<sup>-1</sup> mol/l) werden die nach Gl. (1) erzeugten Primärradikale quantitativ in Hydroxyalkylradikale überführt [Gl. (2)–(4)].



Die ESR-Spektren dieser Sekundärradikale verschwinden, wenn geeignete Acceptoren für die Elektronenübertragung nach Gl. (5) und (6) in Konzentrationen von 10<sup>-3</sup> bis 10<sup>-4</sup> mol/l zur wäßrigen Lösung zugesetzt werden.



Die nach Gl. (5) und (6) entstehenden Anionenradikale mehrerer aliphatischer und aromatischer Nitroverbindungen sowie die nach Gl. (7) gebildeten Ketylradikale des Aceto- und Benzophenons konnten identifiziert werden.



Außerdem wurde die Abhängigkeit der Elektronenübertragung von der Dissoziation und Struktur der Hydroxyalkylradikale studiert. Hydroxyisopropyl ist z.B. in sauren und neutralen Lösungen ein wirkungsvollerer Elektronendonator als Hydroxymethyl, während sich die ionisierten Hydroxyalkylradikale in alkalischen Lösungen diesbezüglich nicht unterscheiden.

[\*] Dr. K. Eiben  
Mellon Institute — Carnegie-Mellon-University  
Pittsburgh (USA)  
und  
Institut für Strahlenchemie, Kernforschungszentrum  
75 Karlsruhe, Postfach 947

- [1] K. Eiben u. R. W. Fessenden, *J. phys. Chem.* 72, 3387 (1968).  
[2] A. C. Avery, J. R. Remko u. B. Smaller, *J. chem. Physics* 49, 951 (1968).

## Die Reaktion von Diboran und Borancarbonyl mit Stickstoff-Sauerstoffverbindungen

Von U. Engelhardt[\*]

Versuche zur Darstellung eines hypothetischen Trihydridonitrosylborats (vgl. [1]),  $\text{Na}[\text{H}_3\text{BNO}]$ , aus Diboran und „Nitrosylnatrium“ ( $\text{NaNO}$ )<sub>x</sub> [2] lieferten als Hauptprodukt Natriumtetrahydridoborat. Ohne zusätzliches Lösungsmittel als heterogene Festkörper-Reaktion oder in Suspension in flüssigem Diboran bei  $-100$  bis  $-130^\circ\text{C}$  durchgeführt, bleibt die Umsetzung selbst bei wochenlanger Reaktionsdauer unvollständig (etwa  $1/4$  des Diborans wird verbraucht).

Es entsteht in kleiner Menge eine nicht näher identifizierte, äußerst schockempfindliche Verbindung, die im Gemisch mit nicht umgesetztem Ausgangsprodukt und mit Natriumtetrahydridoborat anfällt. Die nach Abpumpen des nicht umgesetzten Diborans zurückbleibenden festen Reaktionsprodukte geben bei langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur keine gasförmigen Zersetzungsprodukte (ähnliche Ergebnisse in Pentansuspension). Wird das feste Ausgangsprodukt in Äther suspensiert und bei  $-78$  bis  $-110^\circ\text{C}$  mit Diboran umgesetzt, so entstehen während der Reaktion und beim anschließenden Erwärmen auf Raumtemperatur  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2$ . Der Rückstand enthält  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  als einziges identifiziertes Produkt mit BH-Bindung. Der Verbrauch an Diboran beträgt bei diesen Umsetzungen etwa 1  $\text{BH}_3$  pro Formeleinheit  $\text{NaNO}$ .

$\text{N}_2\text{O}$  reagiert zwischen  $-105^\circ\text{C}$  und Raumtemperatur in homogener Gasphase nicht mit Diboran unter Komplexbildung, wie aus pV/T-Kurven entnommen werden kann. Ebenso inert erweist sich  $\text{NO}$ . Es reagiert erst bei  $+90^\circ\text{C}$  langsam mit Diboran unter Bildung von  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Bei  $+120^\circ\text{C}$  wird die Reaktion explosionsartig.

Da sich Borancarbonyl schon unterhalb Raumtemperatur primär in  $\text{CO}$  und  $\text{BH}_3$  zersetzt, schien diese Verbindung ein besonders geeignetes Ausgangsprodukt für die Bildung von Boran-komplexen der Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen bei tiefer Temperatur. Das benötigte Borancarbonyl wurde teilweise nach einer neuen Methode in normalen Glasgeräten ohne Anwendung von Druck dargestellt.

Hierbei wird eine Gasmischung aus Diboran und Kohlenmonoxid an einem Heizfinger auf  $200^\circ\text{C}$  erwärmt und gleichzeitig das sich bildende  $\text{BH}_3\text{CO}$  am Gefäßboden bei  $-150^\circ\text{C}$  ausgefroren. Versuche zur direkten Darstellung von  $\text{BH}_3\text{CO}$  aus  $\text{Na}[\text{BH}_4]$ ,  $\text{CO}$  und Säure blieben dagegen erfolglos. Borancarbonyl beginnt bereits bei  $-135^\circ\text{C}$  mit  $\text{NO}$  unter Freisetzung von  $\text{CO}$  zu reagieren. Untersuchungen in einer Tiefkühl-IR-Küvette zeigten, daß schon bei dieser tiefen Temperatur  $\text{N}_2\text{O}$  entsteht. Daneben bildet sich ein weißer Belag von  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .  $\text{BH}_3\text{NO}$  als Intermediärprodukt konnte IR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Bei höheren Temperaturen bis zu Raumtemperatur führt die Reaktion mit einem großen Überschuß an  $\text{NO}$  quantitativ zu  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Massenspektren einer Gasmischung von  $\text{BH}_3\text{CO}$  und überschüssigem  $\text{NO}$  bei sehr niedrigen Drucken zeigten

intensive Signale bei den Massenzahlen 28 ( $\text{CO}$ ), 44 ( $\text{N}_2\text{O}$ ), 26 ( $^{11}\text{B}_2\text{H}_4$ ,  $^{11}\text{B}^{10}\text{BH}_5$ ,  $^{10}\text{B}_2\text{H}_6$ ) und 27 ( $^{11}\text{B}_2\text{H}_5$  usw.). In sehr geringer Intensität treten neben anderen auch die Massenzahlen 43 und 45 auf, die als  $^{11}\text{BH}_2^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  bzw.  $^{11}\text{BH}_3^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  gedeutet werden könnten. Die aus den am häufigsten vorkommenden Isotopen gebildete Spezies  $^{11}\text{BH}_3^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  mit der Massenzahl 44 wird durch das stets vorhandene  $\text{N}_2\text{O}$  mit gleicher Massenzahl überdeckt.

Untersuchungen an Mischungen von  $\text{N}_2\text{O}$  mit  $\text{BH}_3\text{CO}$  bei Raumtemperatur in einer IR-Gasküvette zeigten, daß die Komponenten nicht miteinander reagieren. Das Borancarbonyl zersetzt sich im Verlauf mehrerer Tage mit oder ohne  $\text{N}_2\text{O}$  quantitativ in  $\text{B}_2\text{H}_6$  und  $\text{CO}$ .

[\*] Dr. U. Engelhardt  
Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität  
1 Berlin 33, Fabeckstraße 34/36

- [1] L. J. Malone u. R. W. Parry, *Inorg. Chem.* 6, 817 (1967).  
[2] J. Goubeau u. K. Laitenberger, *Z. anorg. allg. Chem.* 320, 78 (1963).

## Die Hydroformylierung ungesättigter Verbindungen mit Carbonyl-trialkylphosphin-rhodium-Komplexkatalysatoren

Von B. Fell (Vortr.) und W. Rupilius[\*]

Die Hydroformylierung eines Olefins wird bekanntlich von einer Doppelbindungsisomerisierung begleitet, die die Ursache dafür ist, daß auch bei Einsatz einer Verbindung mit definierter Lage der Doppelbindung nicht nur die dem Olefin entsprechenden Aldehyde (oder Alkohole) gebildet werden, sondern ein Gemisch aller theoretisch möglichen stellungsisomeren Reaktionsprodukte. Ersetzt man den normalerweise verwendeten Kobaltkatalysator durch einen komplexen Carbonyl-trialkylphosphin-kobalt-Katalysator, so wird, auch wenn von einem Olefin mit innenstehender Doppelbindung ausgegangen wird, der unverzweigte Aldehyd besonders bevorzugt gebildet.

Im Gegensatz zur kobaltkatalysierten Reaktion ist die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung mit einer geringeren Doppelbindungsisomerisierung verbunden. Diese wird nun vollständig unterbunden, wenn eine Katalysatorkombination aus einer Rhodiumverbindung und überschüssigem Trialkylphosphin verwendet wird. Wichtig ist, daß ein molares Rhodium-Phosphin-Verhältnis von mindestens 1 : 50 bis 1 : 60 eingehalten wird.

Mit diesem Katalysatorsystem ist es u.a. möglich, auch Verbindungen zu hydroformylieren, die bislang der Reaktion nicht zugänglich waren, da sie infolge Doppelbindungsisomerisierung unter Bildung anderer Produkte reagierten, z. B. Allylalkohol oder 2-Buten-1,4-diol. 1,5,9-Cyclododecatrien bildet in glatter Reaktion das tris-hydroformylierte Produkt. Ebenso verhalten sich andere Di- und Polyene mit isolierten Doppelbindungen. Der wichtigste Erfolg mit diesem Katalysatorsystem bestand in der erstmals gelungenen zweifachen Hydroformylierung von Dienen mit konjugierten Doppelbindungen wie 1,3-Butadien oder 1,3-Pentadien.

[\*] Priv.-Doz. Dr. B. Fell und Dr. W. Rupilius  
Lehrstuhl und Institut für Technische Chemie und  
Petrochemie der Technischen Hochschule  
51 Aachen, Alte Maastrichter Straße 2

## Die Bestimmung des Verzweigungsverhältnisses beim Zerfall von $^{242}\text{Am}$

Von H.-J. Born, R. Gasteiger (Vortr.), G. Höhle und W. Weinländer[\*]

Im Zusammenhang mit der Herstellung schwerer Nuklide durch Neutronenbestrahlung von  $^{241}\text{Am}$  ist es wichtig, das Zerfallsverhältnis des entstehenden  $^{242}\text{Am}$  zu kennen, das