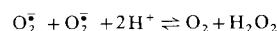


Außer einer Dismutase-Reaktion^[5], der Disproportionierung



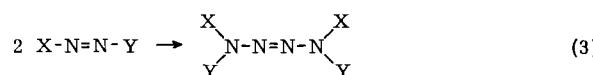
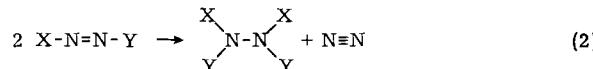
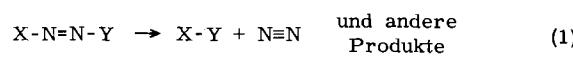
konnte keine biochemische Reaktion dieses Metalloproteins nachgewiesen werden.

- [1] U. Weser, E. Bunnernberg, R. Cammack, C. Djerassi, L. Flohé, G. Thomas u. W. Voelter, *Biochim. Biophys. Acta* 243, 203 (1971).
- [2] R. C. Carrico u. H. F. Deutsch, *J. Biol. Chem.* 245, 723 (1970).
- [3] J. Bannister, W. Bannister u. E. Wood, *Europ. J. Biochem.* 18, 178 (1971).
- [4] G. Rotilio, A. F. Agrò, L. Calabrese, F. Bossa, P. Guerrieri u. B. Mondovi, *Biochemistry* 10, 616 (1971).
- [5] J. M. McCord u. I. Fridovich, *J. Biol. Chem.* 244, 6049 (1969).

Zur thermischen Zersetzung von Azosilanen

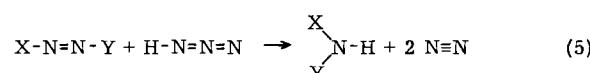
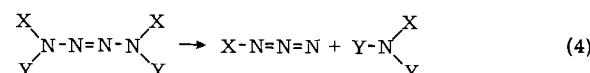
Von Nils Wiberg (Vortr.) und Wilfried Uhlenbrock^[1]

Die Thermolyse von Azo-Verbindungen $\text{X}-\text{N}=\text{N}-\text{Y}$ kann unter Verbindungszerfall [Gl. (1)], Verbindungsdisproportionierung [Gl. (2)] und – wie von uns darüber hinaus gefunden wurde – Verbindungsdimersierung [Gl. (3)] stattfinden:



Während *Azoalkane* ($\text{X}, \text{Y} = \text{H}$, Alkyl) unter „Zerfall“ und „Disproportionierung“ thermolysieren^[1, 2], zersetzen sich *Azosilane* ($\text{X}, \text{Y} = \text{H}$, Silyl) unter „Disproportionierung“ und „Dimerisierung“. Produkte der Thermolyse von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ bzw. dessen Reaktion mit $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$ sind demgemäß $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw. $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ (radikalische Bildung) sowie $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ bzw.

$(\text{Me}_3\text{Si})\text{NH}-\text{N}=\text{N}-\text{NH}(\text{SiMe}_3)$ (nichtradikalische Bildung)^[3]. Da silylierte Tetrazene, wie wir fanden, nach Gl. (4) zerfallen können und Stickstoffwasserstoffsäure mit Azosilanen gemäß Gl. (5) abreagiert, findet man unter „be-



sonderen“ Reaktionsbedingungen als Endprodukte einer Dimerisierungsreaktion auch Azide, Amine sowie Stickstoff. So entsteht aus einem Gemisch von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ und LiMe (intermediäre Bildung von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{Li}$) LiN_3 und $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$

[*] Priv.-Doz. Dr. N. Wiberg und Dr. W. Uhlenbrock
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

im Molverhältnis 1:1, aus einem Gemisch von $\text{Me}_3\text{Si}-\text{N}=\text{N}-\text{SiMe}_3$ und Salzsäure (intermediäre Bildung von $\text{H}-\text{N}=\text{N}-\text{H}$) u. a. NH_3 und Stickstoff im Molverhältnis 1:1.

[1] Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Bd. 10/2. Thieme-Verlag, Stuttgart 1967, S. 790.

[2] T. Tsuji u. E. M. Kosower, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 1992 (1971).

[3] Vgl. hierzu auch N. Wiberg, *Angew. Chem.* 83, 379 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 374 (1971).

Vernetzung von Polyäthylen in Gegenwart von Zusatzstoffen

Von Rudolf Wiedenmann (Vortr.) und Helmut Markert^[4]

Für die Vernetzung von Polyäthylen geeignet erscheinende Peroxide wurden in Paraffinkohlenwasserstoffen (Modellsubstanzen für PE) bei 150–180°C zersetzt und die Gasentwicklung sowie die Zusammensetzung der Reaktionsgase in Abhängigkeit von der Peroxid-Konzentration und der Zersetzungstemperatur untersucht. Bei Dicumylperoxid (Di-Cup) und 1,3-Bis(tert.-butylperoxyisopropyl)benzol (m-P 14) wurden dazu auch die übrigen Zerfallsprodukte bestimmt und die Geschwindigkeitskonstanten, Halbwertszeiten und Aktivierungsenergien nicht wie üblich durch Rückbestimmung der Peroxid-Konzentration, sondern über die Messung der Gasvolumina ermittelt.

Als gasförmiges Reaktionsprodukt entsteht bei Di-Cup und m-P 14, abgesehen von Spuren anderer Gase, ausschließlich Methan. Das Reaktionsgas von m-P 14 enthält zusätzlich noch die leicht flüchtigen Spaltprodukte Aceton und tert.-Butanol. Die Bildung von Methan kann erheblich reduziert werden, wenn man durch Zusatzstoffe, wie ausgewählte Polymethine oder spezielle Aromaten, die zur Methanbildung führenden, in Abhängigkeit von der Vernetzungstemperatur als sekundäre Peroxid-Spaltprodukte gebildeten Methylradikale abfängt. Der Einfluß dieser Zusätze auf den Zerfallsmechanismus der Peroxide und auf den Vernetzungsgrad vernetzter Folien wurde untersucht.

[*] Dr. R. Wiedenmann und Dr. H. Markert
Siemens AG, Forschungslaboratorien
852 Erlangen 2, Postfach 325

Polymeres aus Bernsteinsäuredinitril

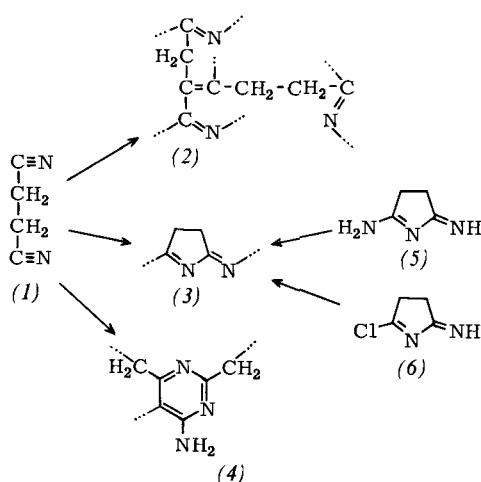
Von Dieter Wöhrl^[5]

Wir untersuchten die katalytische Umsetzung von Bernsteinsäuredinitril (1) zu Polymeren, die in jedem Fall ($-\text{C}=\text{N}-$ -Bindungen enthalten. Bei der kationischen

Polymerisation wurde (1) z. B. mit Metallhalogeniden wie ZnCl_2 bei 180–300°C zur Reaktion geführt. Man erhielt dunkle Polymere der vernetzten Struktur (2). Die Untersuchung der Halbleitereigenschaften ergab spezifische elektrische Leitfähigkeiten $\sigma_{300^\circ\text{K}} \leq 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Zur anionischen Polymerisation konnte (1) in Lösung, z. B. in Methanol bei Gegenwart von NaOCH_3 , umgesetzt werden [Polymere der Struktur (3)]. Die Leitfähigkeiten liegen bei $\sigma_{300^\circ\text{K}} \leq 8.5 \cdot 10^{-8} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Substanzpolymerisation von (1) bei Gegenwart von Kalium-tert.-butanolat führt hingegen zu Polymeren der

[*] Dr. D. Wöhrl
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Thielallee 63–67

Struktur (4) mit $\sigma_{300^\circ\text{K}} \leq 6.7 \cdot 10^{-14} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Bei der Reaktion von (1) mit Ziegler-Katalysatoren wie $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ entstanden dunkle Polymere der Struktur (3) mit $\sigma_{300^\circ\text{K}} \leq 2.7 \cdot 10^{-9} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.



Die dampfdruckosmometrische Molekulargewichtsbestimmung in DMSO ergab für einige Polymere Werte von 600–5000. Zur Strukturaufklärung der Polymeren konnte eine massenspektroskopische Sequenzanalyse durchgeführt werden. Die Polymeren sind z. T. bis 800°C unter N₂ stabil. Polymere der Struktur (3) konnten auch durch Polykondensation aus Succinimidin (5) und 5-Chlor-2-imino-α-pyrrolin (6) dargestellt werden.

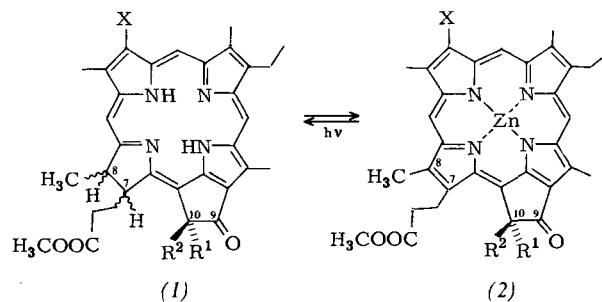
Darstellung und absolute Konfiguration von cis-Phäophorbiden

Von Herbert Wolf (Vortr.) und Hugo Scheer^[*]

Die chiroptischen Eigenschaften der an C-7/C-8 *trans*-konfigurierten Phäophorbide (makrocyclisches Grundgerüst des Chlorophylls a und b) sind eingehend untersucht worden^[1]. Optisch aktive *cis*-konfigurierte Phäophorbide waren bisher nicht zugänglich, da die Isomerisierung^[2] von natürlichen Phäophorbiden sowie die Synthese^[3] nur die thermodynamisch stabileren *trans*-Verbindungen ließerte.

Die Darstellung der *cis*-Phäophorbide (1b), (1c) bzw. (1e), (1f) gelang uns durch „HJ-Isomerisation“^[4] der *trans*-Phäophorbide (1a) bzw. (1d) in die Phäoporphyrine, deren Zn-Komplex (2a) bzw. (2b) photochemisch zu den *cis*-Phäophorbiden rehydriert wurden (Äthanol/Ascorbinsäure, 1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan, weißes Licht). Die aus (2a) erhaltenen Diastereomeren (1b) und (1c) wurden schichtchromatographisch getrennt. Zur Bestimmung der relativen Konfiguration dienten NMR-Spektren (Protonensignale des Pyrrolenin-Ringes), Massenspektren (Intensität des durch Dehydrierung entstehenden (M-2)⁺-Signals) und Absorptionsspektren (Rotverschiebung der „Chlorin-Bande“).

Die absolute Konfiguration an C-7 und C-8 wurde spektropolarimetrisch (CE-Kurven bei 225, 400 und 535 nm) ermittelt, und zwar relativ zum dritten Chiralitätszentrum



	X	R ¹	R ²	Konfiguration		
				C-7	C-8	C-10
(1a)	Vinyl	COOCH ₃	OCH ₃	S	S (<i>trans</i>)	S
(1b)	Äthyl	COOCH ₃	OCH ₃	S	R (<i>cis</i>)	S
(1c)	Äthyl	COOCH ₃	OCH ₃	R	S (<i>cis</i>)	S
(1d)	Vinyl	H	H	S	S (<i>trans</i>)	—
(1e)	Äthyl	H	H	S	R (<i>cis</i>)	—
(1f)	Äthyl	H	H	R	S (<i>cis</i>)	—
(2a)	Äthyl	COOCH ₃	OCH ₃	—	—	S
(2b)	Äthyl	H	H	—	—	—

C-10 bekannter absoluter Konfiguration^[1]. Das aus (2b) erhaltene Racemat (1e)/(1f) wurde durch Chromatographie an Cellulose-2^{1/2}-acetat partiell gespalten und die absolute Konfiguration von (1e) und (1f) durch spektropolarimetrische Korrelation mit (1b) bzw. (1c) ermittelt.

[1] H. Wolf et al., Liebigs Ann. Chem. 704, 208 (1967); 718, 162 (1968); 725, 177 (1969); 745, 87 (1971).

[2] H. Fischer u. H. Gibian, Liebigs Ann. Chem. 550, 208 (1942); 552, 153 (1942).

[3] R. B. Woodward, Angew. Chem. 72, 651 (1960).

[4] H. Fischer, L. Filser u. E. Plötz, Liebigs Ann. Chem. 495, 1 (1932).

Der kristalline Zustand Hochpolymerer

Von H. G. Zachmann^[*]

Im Unterschied zu niedermolekularen Stoffen kristallisieren Hochpolymere nicht vollständig, sondern bestehen auch nach einem beliebig lang andauernden Kristallisationsprozeß aus einem Gemisch von kristallinen und nicht-kristallinen Bereichen. Diese Bereiche bilden in vielen Fällen übergeordnete Einheiten aus (Sphärolithe).

Unter Zugrundelegung eines einfachen Zweiphasenmodells kann man mit verschiedenen Methoden, z. B. röntgenografisch oder über die Dichte, den kristallinen Anteil der Proben ermitteln. Aus der Röntgen-Kleinwinkelstreuung bestimmt man ferner den mittleren Abstand und damit die Größe der Kristallite. Man findet, daß der kristalline Anteil sowie die Kristallite desto größer sind, je höher die Kristallisationstemperatur war. Das zeigt deutlich, daß die unvollständige Kristallisation eine Folge von kinetischen Hemmungen ist, die wesentlich von der inneren Beweglichkeit und damit von der chemischen Struktur der Kettenmoleküle abhängt.

In neuerer Zeit richtet sich das Interesse hauptsächlich auf die Untersuchung der Anordnung der Ketten in den nicht-kristallinen Bereichen sowie des Baues der Kristallite. Bei der Herstellung von Kristallen aus der Lösung findet man

[*] Prof. Dr. H. Wolf
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
33 Braunschweig, Schleinitzstraße
Dipl.-Chem. H. Scheer
Gesellschaft für Molekulärbiologische Forschung mbH
3301 Stöckheim über Braunschweig

[*] Prof. Dr. H. G. Zachmann
Institut für Physikalische Chemie der Universität
65 Mainz, Jakob-Welder-Weg 15