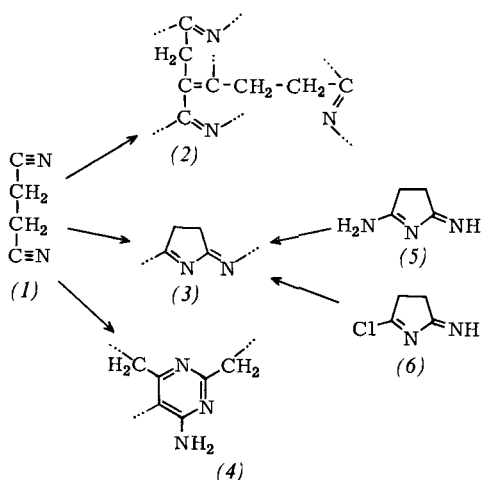


Struktur (4) mit  $\sigma_{300^\circ\text{K}} \leq 6.7 \cdot 10^{-14} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Bei der Reaktion von (1) mit Ziegler-Katalysatoren wie  $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  entstanden dunkle Polymere der Struktur (3) mit  $\sigma_{300^\circ\text{K}} \leq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



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  $800^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$  stabil. Polymere der Struktur (3) konnten auch durch Polykondensation aus Succinimidin (5) und 5-Chlor-2-imino- $\alpha$ -pyrrolin (6) dargestellt werden.

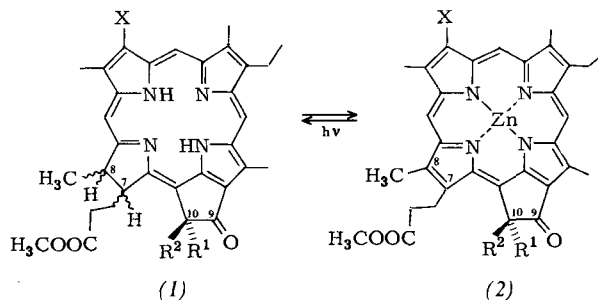
### Darstellung und absolute Konfiguration von *cis*-Phäophorbiden

Von Herbert Wolf (Vortr.) und Hugo Scheer<sup>[\*]</sup>

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

Die Darstellung der *cis*-Phäophorbide (1b), (1c) bzw. (1e), (1f) gelang uns durch „HJ-Isomerisation“<sup>[4]</sup> der *trans*-Phäophorbide (1a) bzw. (1d) in die Phäoporphyriene, 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  $(\text{M}-2)^+$ -Signals) und Absorptionsspektren (Rotverschiebung der „Chlorin-Bande“).

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



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

C-10 bekannter absoluter Konfiguration<sup>[1]</sup>. Das aus (2b) erhaltene Racemat (1e)/(1f) wurde durch Chromatographie an Cellulose-2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-acetat partiell gespalten und die absolute Konfiguration von (1e) und (1f) durch spektralphotometrische 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<sup>[\*]</sup>

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. röntgenographisch 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 Molekularbiologische Forschung mbH  
3301 Stöckheim über Braunschweig

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

eine Faltung der Ketten. Es läßt sich nicht eindeutig feststellen, ob auch die nichtkristallinen Bereiche des aus der Schmelze kristallisierten Materials aus Kettenfalten oder Schlaufen bestehen, die aus den Kristalliten heraushängen. Aus Messungen der absoluten Intensität der Kleinwinkelstreuung ergibt sich lediglich, daß sowohl die nichtkristallinen Bereiche als auch die Kristalle in vielen Fällen nicht die ihnen im Idealfall zukommende Dichte besitzen. Die Abweichungen hängen von der chemischen Struktur und der thermischen Vorbehandlung ab. Einzelheiten über den Bau der Kristallite erfährt man durch eine Auswertung von Intensität und Breite der Röntgen-Kristallreflexe mit Hilfe der Theorie des Parakristalls. Man findet eine Vielzahl von Baufehlern, die, wie z.B. die Kinken, für hochpolymere Stoffe charakteristisch sind.

Ein interessantes Verhalten findet man auch beim Erhitzen hochpolymerer Stoffe. Man beobachtet keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern, je nach den Kristallisationsbedingungen, einen Schmelzbereich, Umkristallisationsvorgänge oder aber auch Überhitzungserscheinungen. Alle diese Ergebnisse lassen sich gut im Rahmen einer speziell für Kettenmoleküle entwickelten statistischen Thermodynamik verstehen.

## ESR-Spektren, Radikalkomplexe und Elektronenübertragung bei der Löschung von photoangeregtem Bengalrosa durch Chinone

Von G. O. Schenck und Rudolf Wolgast (Vortr.)<sup>[\*]</sup>

Radikalkomplexe substituierter Hydroxymethyl-Radikale bestimmen den Reaktionsablauf z. B. der Photoreduktion von Benzophenon und können dabei ESR-spektroskopisch direkt untersucht werden. Die Löschung photoangeregter Farbstoffmoleküle durch Chinone, die durch die Hemmung der Photoreaktionen des Farbstoffs nachweisbar ist, erfolgt ebenfalls über Radikalkomplexe, die sich jeweils durch charakteristische Reaktionen und ESR-Spektren zu erkennen geben. So wird Bengalrosa im Licht durch Sauerstoff in Gegenwart von Durochinon oxidiert. Die ESR-Signale mit Durochinon und 2,3-Dimethyl-3-chlorchinon entstehen nur in Abwesenheit von Sauerstoff in überwiegend reversibler Reaktion und unterscheiden sich durch ihr chemisches und kinetisches Verhalten, z. T. auch in ihrer Hyperfeinstruktur, von den Signalen „freier“ Semichinone.

[\*] Prof. Dr. G. O. Schenck und Dr. R. Wolgast  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie  
433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34-36

## Identifizierung von Aminen: Dünnschichtchromatographie und Massenspektrometrie von 4-Dimethylamino-3,5-dinitrobenzoyl-Derivaten (DADB-Amine)

Von Alfred Zeman (Vortr.) und I. P. G. Wirotama<sup>[\*]</sup>

Zur Trennung und Identifizierung wurden Amine in ihre 4-Dimethylamino-3,5-dinitrobenzoyl-Derivate (DADB-Amine) übergeführt. Die Trennung erfolgte auf Kieselgur-G/Carbowax 400 im Fließmittel Hexan/Äthylacetat (7:3). DADB-Amine sind intensiv gelb; gegenüber den ebenfalls tiefgelben DNP-Aminen<sup>[1]</sup> haben sie den Vorteil der Lichtstabilität.

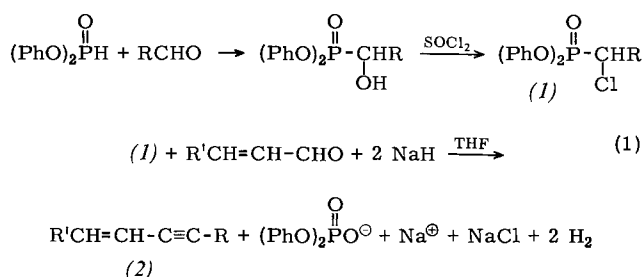
Die dünn-schicht-chromatographisch getrennten Komponenten wurden massenspektrometrisch identifiziert. In den Massenspektren der DADB-Amine werden die Molekül-Ionen und die Ionen  $M - OH$  mit sehr hoher Intensität beobachtet; damit wird eine schnelle Erstinformation über das Molekulargewicht des Amins ermöglicht. Die Fragmentierung findet bei niederen aliphatischen Aminen bevorzugt am 4-Dimethylamino-3,5-dinitrobenzoyl-Rest des Moleküls statt; trotzdem kann auch hier die Struktur eines unbekannten Amins massenspektrometrisch weitgehend ermittelt werden. In einzelnen Fällen, z. B. bei manchen DADB-iso- und DADB-n-Alkylaminen, sind zusätzliche NMR-Messungen nützlich. Die massenspektrometrische Fragmentierung der DADB-Amine wird anhand der Spektren zahlreicher Derivate näher diskutiert.

[1] A. Zeman u. I. P. G. Wirotama, Z. Anal. Chem. 247, 155 (1969).

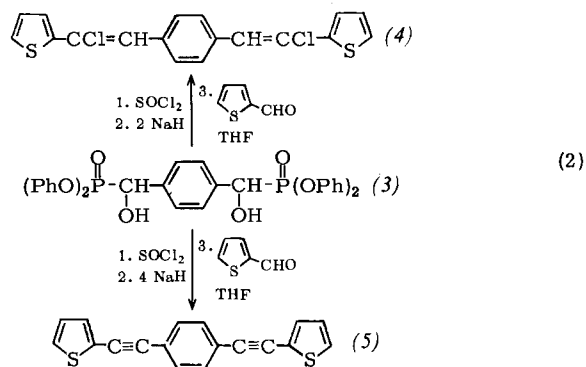
## Synthese von Eninen und Polyalkinen über $\alpha$ -heterosubstituierte Phosphonsäureester

Von *Hans Zimmer* (Votr.) und *Kenneth R. Hickey*<sup>[\*]</sup>

Die Nützlichkeit der leicht erhältlichen  $\alpha$ -heterosubstituierten Phosphonsäureester vom Typ (1) als Ausgangsmaterial für die Synthese  $\alpha$ -heterosubstituierter Alkene, Enine und Polyalkine über eine Art Wittig-Horner-Reaktion wird an Beispielen demonstriert. So gelingt die Synthese der Enine (2) nach Gl. (1).



Wenn R = *p*-Formylphenyl ist, verläuft die Reaktion über den Bis(phosphonsäureester) (3). In Gl. (2) wird als Beispiel die Umsetzung mit 2-Thiophencarbaldehyd zum Dialkin (5) und zum Dichlordialkin (4) angegeben.



Es werden weitere Beispiele für derartige heterocyclisch substituierte Alkine angeführt und die Darstellung eines Naturstoffs mit Eninsystem diskutiert. Ferner wird ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen.

[\*] Dr. A. Zeman und Dr. I. P. G. Wirotama  
Unilever Forschungsgesellschaft  
2 Hamburg 50, Behringstraße 154

[\*] Prof. Dr. H. Zimmer und Dr. K. R. Hickey  
Department of Chemistry, University of Cincinnati  
Cincinnati, Ohio 45221 (USA)