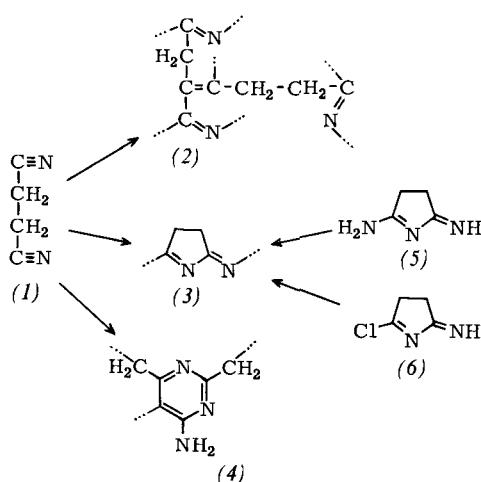


Struktur (4) mit $\sigma_{300^\circ\text{K}} \leq 6.7 \cdot 10^{-14} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Bei der Reaktion von (1) mit Ziegler-Katalysatoren wie $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ entstanden dunkle Polymere der Struktur (3) mit $\sigma_{300^\circ\text{K}} \leq 2.7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



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.

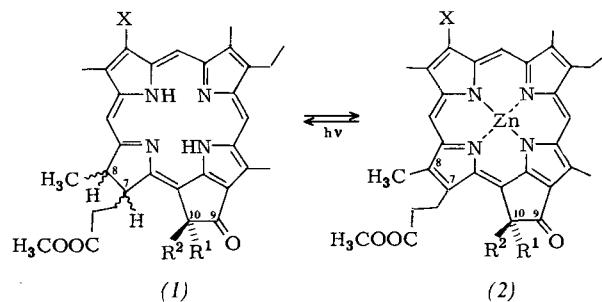
Darstellung und absolute Konfiguration von cis-Phäophorbiden

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^[11]. 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 Molekularbiologische Forschung mbH
3301 Stöckheim über Braunschweig

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