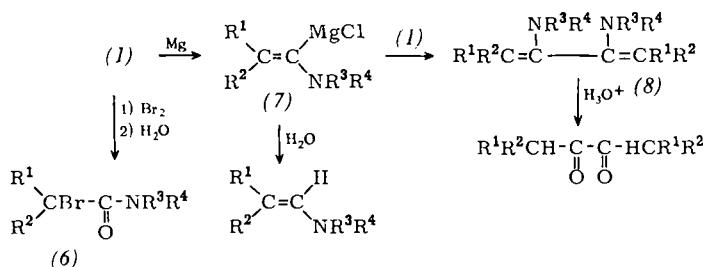


Umsetzung von α -Chlorenaminen mit Natriumazid. Sie führt zu Aminoaziridinen (3), einer neuen Klasse cyclischer Amidine, die interessante Eigenschaften besitzen.

Alkylsubstituierte α -Chlorenamine reagieren mit elektronenreichen Aromaten glatt unter elektrophiler Substitution, ohne daß ein Katalysator benötigt würde. Diese als Aminoalkenylierung bezeichnete Reaktion gestattet die Bindung der Enaminfunktion an nucleophile C-Atome (4).

Cycloadditionen von Ketenimmonium-Salzen (2) mit ungesättigten Partnern führen mit hohen Ausbeuten zu viergliedrigen Ringen (5). Sogar mit Äthylen verläuft diese Umsetzung bei Raumtemperatur mit hoher Ausbeute. Alle Additionen sind direkto- und stereospezifisch.

Wie die Enamine selbst reagieren auch die α -Chlorenamine (1) am β -C-Atom mit elektrophilen Reagentien, beispielsweise Brom (6).



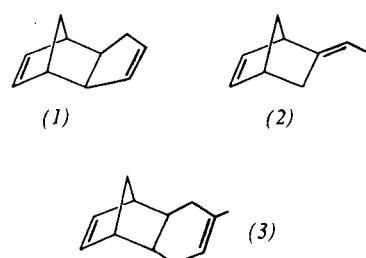
Mit Magnesium in siedendem Tetrahydrofuran bilden sie neuartige Grignard-Reagentien (7), die zu Enaminen hydrolysiert oder mit (1) zu einer neuen Klasse aktiverter Diene (8) gekoppelt werden können.

[Vortrag in Stuttgart am 18. Mai 1972] [VB 348]

Äthylen-Olefin-Copolymere durch Synthese mit löslichen Organometall-Mischkatalysatoren

Von Hans Schnecko^[*]

Neben den bekannten Äthylen-Propylen-Copolymeren und den Terpolymeren dieser beiden Monomeren mit geringen Anteilen an nichtkonjugierten Dienen (EPDM) lassen sich auch Copolymere aus Äthylen und diesen Dienen [vor allem bicyclischen Derivaten des Norbonens wie Dicyclopentadien (1), Äthylidennorbornen (2) oder Methyl-endomethylen-hexahydronaphthalin (3)] in allen



Molverhältnissen sowie Terpolymere mit erheblich höherem Dien-Gehalt als bisher üblich herstellen (d. h. bis über 60 Gew.-%).

[*] Prof. Dr. H. Schnecko
Dunlop-Forschung
645 Hanau

Als Katalysatorsysteme eignen sich vor allem bekannte Vanadiumhalogenide in Kombination mit Organoaluminium-Verbindungen. Als aktive Spezies werden lösliche Komplexe des dreiwertigen Vanadiums von relativ kurzer Lebensdauer angenommen (Halbwertszeiten je nach Organoaluminium-Verbindung < 10 min). Die Katalysatorwirksamkeit ist außerdem abhängig vom Anteil und von der Art des Dien.

Die Synthese wird in einem abgeschlossenen System am besten bei leichtem Überdruck (< 5 atm) durchgeführt. Eine Steuerung des Zusatzes der Reaktionskomponenten ist notwendig. Die Regelung des Molekulargewichts erfolgt mit H_2 .

Bei den Äthylen-Dien-Copolymeren zeigt sich mit zunehmendem Anteil der Diene (1), (2) oder (3) eine immer stärkere Abnahme der Polyäthylenkristallinität, ab 45–50 Gew.-% Dien sind die Polymeren amorph. Die Modul-Temperaturkurven gehen durch ein Minimum bei ca. 50–60 Gew.-% Dien. Bedingt durch die Sperrigkeit der Comonomeren des Äthylen liegen die Glasübergangstemperaturen T_g im Bereich von 0 °C, während mit Propylen als Comonomerem bekanntlich Werte von ca. –55 °C für T_g gefunden werden. Daher sind die von äquimolaren Anteilen an Äthylen und Propylen ausgehenden Terpolymeren mit den Dienen auch durch wesentlich tiefere Erweichungsbereiche gekennzeichnet (ab ca. –45 °C), die sich aber mit wachsendem Dien-Gehalt nach oben verschieben und oberhalb 30 Gew.-% Dien wieder über 0 °C ansteigen.

Anhand von IR-Spektren und Messung der Sauerstoff-Aufnahme läßt sich zeigen, daß an den Produkten leicht eine autoxidative Vernetzung stattfindet, die zur Unlöslichkeit führt. Derartige Polymere können daher beispielsweise als Anstrichmittel verwendet werden; man kann pigmentierte Lacke oder auch Klarlacke mit guten Eigenschaften herstellen.

[GDCh-Ortsverband Harz, am 2. Juni 1972 in Clausthal-Zellerfeld]
[VB 350]

Chiroptische Eigenschaften der Cystin-Disulfid-bindung

Von R. Schwyzer^[*]

Im synthetischen [2,7-Cystin]-Gramicidin S ist der Cyclo-decapeptid-Ring mit einer Disulfidgruppe überbrückt. NMR-Untersuchungen zeigen, daß die Peptidkette der Verbindung (wie beim Gramicidin S) in der antiparallelen β -Konstellation vorliegt. Abschirmungseffekte zeigen, daß der Disulfid-Brücke P-helikale Chiralität^[11] zugewiesen werden kann. In Moleköl-Modellen beträgt der dihedrale Winkel ϕ etwa 120°. Die P-helikale Anordnung, verbunden mit $|90^\circ| < |\phi| < |180^\circ|$, bedingt nach der Theorie^[2] einen negativen Rotationsbeitrag der langwelligsten Absorptionsbande, was wir durch Messung des Cirkulardichroismus experimentell bestätigen konnten ($\lambda_{\min} = 271.5$ nm, Rotationsstärke $R = -12.3 \times 10^{-40}$ erg · cm³). Auch der theoretisch geforderte zweite Cotton-Effekt mit umgekehrtem Vorzeichen läßt sich bei dieser Verbindung gut beobachten ($\lambda_{\max} = 230$ nm, $R = +58.6 \times 10^{-40}$; Messungen in Äthanol).

[*] Prof. Dr. R. Schwyzer
Institut für Molekularbiologie und Biophysik der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-8049 Zürich (Schweiz)