

die 1,2-Konfiguration des Butadiens; 1,4- und 3,4-Konfigurationen in Butadien- und Isopreneinheiten nehmen ebenfalls an den Vernetzungsreaktionen teil; ihre Reaktivität ist aber erheblich geringer. In Butadien-Styrol-Copolymeren zeigt die 1,2-Konfiguration etwa die gleiche Reaktivität wie in Polybutadien; in Isoprenpolymeren scheint die Reaktivität jedoch geringer zu sein. Die Vernetzungsgeschwindigkeit nimmt bei allen Kautschuktypen mit steigendem Styrolumsatz zu; das ist besonders deutlich oberhalb 98 % Styrolumsatz. Dieser Zusammenhang wird erklärt durch eine vernetzende Copolymerisation des Styrols mit den 1,2-Gruppen des Kautschuks.

Besonderheiten der Teilchenbildung bei der Emulsionspolymerisation von Acrylestern

Von N. Sütterlin (Vortr.), G. Markert und H.-J. Kurth^[*]

Zur Beschreibung der Teilchenbildung bei der Emulsionspolymerisation werden im allgemeinen zwei Denkansätze herangezogen. Die Theorie von Smith und Ewart^[1] erkennt der Micelle die maßgebende Rolle zu, während derjenigen von Roe^[2] eine thermodynamische Betrachtungsweise über ein Lösung-Fällungs-Gleichgewicht zugrundeliegt. Beide Denkansätze führen über dieselben Auswahlkriterien zu denselben quantitativen Zusammenhängen in der Kinetik der Emulsionspolymerisation.

Die Praxis hat gezeigt, daß die Vorstellungen von Roe wahrscheinlicher sind. Bei dieser Betrachtungsweise ist es naheliegend, der Gleichgewichtskonzentration der Monomeren in der Wasserphase und damit gleichlaufend der Hydrophilie des Polymeren größere Aufmerksamkeit zu widmen.

Trägt man die mittlere Teilchenzahl pro Einheitsvolumen als Funktion der zu Beginn der Polymerisation vorliegenden Seifenkonzentration auf, so erhält man in doppeltlogarithmischem Maßstab die bekannten S-förmigen Abhängigkeiten, in denen die kritische Micellenkonzentration des Emulgators keinen exponierten Kurvenpunkt darstellt. Die Teilchenzahl für eine bestimmte Emulgatorkonzentration ist dabei von der Sättigungskonzentration der Monomeren in der Wasserphase abhängig.

Die weitgehende Unabhängigkeit der Teilchenzahl von der Anfangskonzentration des Emulgators bei sehr niedrigen und sehr hohen Seifenkonzentrationen lässt sich durch Agglomerationsvorgänge unterschiedlicher Ursache erklären.

Besonders bei den hydrophilsten Vertretern der Acrylat- und Methacrylatreihe wirken sich diese Agglomerationserscheinungen auf die mittlere Teilchenzahl aus. Eine Ursache dafür dürfte die Gleichgewichtskonzentration des Emulgators an der Teilchenoberfläche sein, die mit steigender Hydrophobie des Polymerisats zunimmt, wodurch hydrophobere Polymerivate besser stabilisiert werden.

[*] Dr. N. Sütterlin, Dr. G. Markert und Dr. H.-J. Kurth
Röhm GmbH, Chemische Fabrik
61 Darmstadt, Kirschenallee

[1] W. V. Smith u. R. H. Ewart, J. Chem. Phys. 16, 592 (1948).
[2] C. P. Roe, Ind. Eng. Chem. 60, 20 (1968).

Röntgenographischer und kalorimetrischer Nachweis der Bildung einzelner Kinken

Von A. Weiss (Vortr.), G. Lagaly und S. Fitz^[*]

In kristallinen und parakristallinen Festkörpern werden als wichtigste rotationsisomere Formen von Alkylketten Kinken

[*] Prof. Dr. A. Weiss, Dr. G. Lagaly und Dipl.-Chem. S. Fitz
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

und Gaucheblöcke postuliert. Es gelang uns, an bimolekularen Schichten langkettiger Alkylverbindungen die Bildung einzelner Kinken direkt nachzuweisen und den Charakter der Umwandlung sowie Umwandlungsenthalpien und -entropien durch die Messung der spezifischen Wärme zu ermitteln. Die Kinken ordnen sich in unseren Modellsystemen zu Kinkblöcken. Beim Überschreiten einer kritischen Konzentration erfolgt eine drastische Strukturänderung zu einer Gaucheblockstruktur. Die experimentell bestimmten Grenzkonzentrationen für die Kinkblockstrukturen stimmen recht gut mit den Werten überein, die Pechhold und Blasenbrey aus der statistischen Thermodynamik abgeschätzt haben.

Konversionen bakterieller Polysaccharide durch die Wirkung lysogener Phagen und deren immunchemische und biochemisch-genetische Bedeutung

Von O. Westphal^[*]

Die Infektion von Enterobacteriaceen-Species mit lysogenen Phagen führt bekanntlich zu Änderungen im Enzymsystem der Biosynthese des betreffenden spezifischen bakteriellen (Oberflächen-)Polysaccharides und damit zu definierten Änderungen der Polysaccharid-Struktur. Ausgangsstamm und konvertierter Stamm erzeugen im Tier entsprechend unterschiedliche Immunantworten, d. h. Antikörper mit veränderter Spezifität. Das biochemische Studium lysogener Konversionen ermöglicht es, Details der Polysaccharid-Biosynthese zu erforschen, während die immunchemische Analyse eine verfeinerte Definition der spezifitäts-tragenden Polysaccharid-Strukturen, der determinanten Gruppen, gestattet. Durch lysogene Konversionen können zahlreiche – an sich seit langem bekannte – enterobakterielle Species ineinander umgewandelt werden. Auf diese Weise entsteht nach und nach ein Bild über Mechanismen der Evolution innerhalb bakterieller Genera. Lysogene Konversionen zeigen Analogien zu manchen malignen Transformationen von Zellen höherer Tiere.

[*] Prof. Dr. O. Westphal
Max-Planck-Institut für Immunbiologie
78 Freiburg, Stübeweg 51

Fortschritte bei der Synthese des Humanproinsulins und eines Proinsulinmodells

Von H. Zahn (Vortr.), H. Berndt, J. Föhles, D. Brandenburg, W. Schermerzki und V. K. Naithani^[*]

Die aus 86 Aminosäureresten bestehende Kette des Humanproinsulins soll in Form eines monomeren cyclischen Tritystinpeptid-Derivates mit den drei intracharenaren Disulfidbrücken A6, 7, A11, 20 und B7, 19 dargestellt werden. Die dafür erforderliche Thiolschutzkonzeption wurde durch Synthese der Fragmente B1–B23 mit der Cystinbrücke B7, 19 sowie A6–A21 mit den beiden Disulfidbrücken A6, 7 und A11, 20 erarbeitet. Die aus dem Bereich B24–C15 und C16–A5 benötigten Peptid-Derivate sowie das Human-C-Peptid stehen ebenfalls zur Verfügung; die Kondensation größerer Fragmente kann somit in Angriff genommen werden.

Die von Steiner diskutierte Frage, ob das C-Peptid durch spezifische Wechselwirkungen mit der A- und B-Kette die korrekte Paarung der Cysteinreste gewährleistet oder ob das

[*] Prof. Dr. H. Zahn, Dr. H. Berndt, Dr. J. Föhles, Dr. D. Brandenburg, Dipl.-Chem. W. Schermerzki und Dr. V. K. Naithani
Deutsches Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule
51 Aachen, Veltmanplatz 8

Segment nur als flexibles Verbindungsglied dazu dient, eine intramolekulare Bildung der Disulfidbrücken zu ermöglichen, ließ sich durch Rekombinationsstudien an semisynthetischen $N^{\alpha A1}-N^{\epsilon B29}$ -verbrückten Insulinen im Sinne der zweiten Möglichkeit beantworten. Die Verknüpfung der α -Aminogruppe

des Glycins A1 mit der ϵ -Aminogruppe des Lysins B29 über eine L,L-Diaminokoksäurebrücke liefert ein kristallisierbares Klammer-Insulin, das nach Reduktion der drei Cystinbrücken in Ausbeuten von etwa 70 % wieder zurückgewonnen werden kann.

[VB 377]

RUNDSCHAU

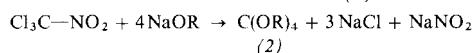
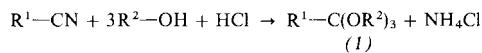
Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die photochemische Hydroxylierung von aromatischen Verbindungen, die u. a. auch biologisch bedeutsam ist, behandeln im Hinblick auf die präparative Anwendung T. Matsuura und K. Omura. Die Übersicht umfaßt die direkte Hydroxylierung unter Ersatz von H durch OH sowie die Hydroxylierung unter Ersatz eines Substituenten am aromatischen Ring und einige weitere Methoden. Die direkte Hydroxylierung gelingt mit photochemisch erzeugten OH-Radikalen, z. B. aus Fenton-Reagens, aus Wasser durch Radiolyse, aus verdünnten wäßrigen H_2O_2 -Lösungen durch Photolyse, und mit atomarem O (aus N_2O , N-Oxiden heterocyclischer Basen) sowie durch farbstoffsensibilisierte Photooxygenierung (z. B. Tyrosin \rightarrow Dopa). Die photochemische Hydrolyse von aromatischen Diazoniumsalzen, Halogeniden und Nitrobenzolderivaten liefert Phenole, wobei die übrigen Substituenten den Reaktionsablauf stark beeinflussen. [Photochemical Hydroxylation of Aromatic Compounds. *Synthesis* 1974, 173–184; 63 Zitate]

[Rd 701 –M]

Methoden zur Synthese von Orthocarbonsäureestern (1) und Orthokohlensäureestern (2) bespricht R. H. DeWolfe, wobei er speziell auf die Synthese acyclischer Vertreter sowie heterocyclischer Orthoester mit 1,3-Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, 2,6,7-Trioxabicyclo[2.2.2]octan- oder 2,4,10-Trioxaadamantan-Struktur sowie Spirosysteme eingeht. Orthoformate (1), $R^1 = H$, lassen sich aus HCN, Formamid, Trihalogenmethan oder Halogenmethyläthern, anderen Orthoformaten oder Tritioorthoformaten synthetisieren; Orthocarboxylate (1) sind aus Nitrilen, Amidchloriden, anderen Orthoestern, Ketenacetalen, Trihalogenmethylverbindungen und Orthocarbonaten zugänglich. Orthokohlensäureester (2)



werden aus Trihalogenmethylverbindungen oder Halogenmethyläthern sowie durch Umesterung von Tetramethylorthocarbonat, Tetraalkylorthocarbonate aus Dibutylzinndialkoxiden und Schwefelkohlenstoff dargestellt. – Die Orthoester finden breite Anwendung in der organischen Synthese; cyclische Orthoester dienen als wertvolle Zwischenstufen zum Schutz von Hydroxy- und Carboxygruppen. [Synthesis of Carboxylic and Carbonic Ortho Esters. *Synthesis* 1974, 153–172; 143 Zitate]

[Rd 702 –M]

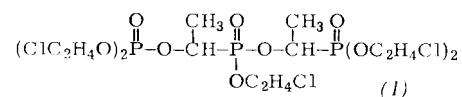
Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Ein Verfahren zur Erhöhung des Molekulargewichtes von Niederdruckpolyäthylen bei der Polymerisation von Äthylen mit methylierten Polysiloxanen, Verbindungen von Metallen der IV. Nebengruppe und Aluminiumchlorid besteht darin, daß man zusätzlich Organozinn-Verbindungen der Formel SnR_4 verwendet. R können gleiche oder verschiedene aliphatische oder cycloaliphatische Reste sein. Schon geringe Mengen an Tetrabutylzinn bewirken im Gemisch mit den oben aufgeführten drei Komponenten eine deutliche Aktivitätssteigerung und führen zu einer engeren Molekulargewichtsverteilung bei bemerkenswert erhöhtem Molekulargewicht (η_{red} 3–3.6 dl/g gegenüber 2.13 dl/g). [DOS 2206386, Wacker-Chemie GmbH, München]

[PR 187 –W]

Schwerbrennbares Acrylglass auf Basis von Methacrylsäure-methylester und Phosphorsäure oder Estern der Phosphorsäure erhält man durch Copolymerisation mit Bromphenylmethacrylaten (Pentabrom-, Dibrom- und Tribromphenylmethacrylat). Durch diesen Zusatz wird der Erweichungspunkt nur geringfügig herabgesetzt (Vicat-Werte zwischen 120 und 133 °C). Als Phosphor-Derivat werden 5 bis 10 Gew.-% (1),



Phosphorsäure oder Tris(bromkresyl)phosphat verwendet. [DOS 2202791, Röhm GmbH, Darmstadt]

[PR 188 –W]

Bei höheren Temperaturen vernetzende, kationisch abscheidbare Elektrophoresebindemittel bestehen aus einem Hydroxygruppen tragenden Kunstharz, das teilweise mit einem einseitig verkappten Polyisocyanat umgesetzt ist und zusätzlich noch Aminogruppen enthält. Das Harz wird in Wasser durch Quaternierung mit Milchsäure oder Essigsäure dispergiert. Als Beispiel wird ein Bisphenol-A-Epoxidharz vom Äquivalentgewicht 910 in *N*-Methylpyrrolidin mit einem halbseitig durch 2-Äthylhexanol verkappten 2,4-Toluoldiisocyanat umgesetzt und danach Diäthylamin zur Reaktion mit den Epoxid-Resten zugefügt. Das Harz wird mit Essigsäure in Wasser dispergiert. Kathodisch abscheidbare Bindemittel bieten einen verbesserten Korrosionsschutz und greifen Phosphat-Schutzschichten nicht so leicht an wie anionische Bindemittel. [DOS 2252536; PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pa. (USA)]

[PR 190 –W]