

Phase-Synthese^[1] (keine verminderte Löslichkeit der wachsenden, vollgeschützten Peptidkette, exakte Umsatzkontrollen) und der Polymerreagentien (Vorratshaltung aktivierter, *N*-geschützter Bausteine, Regenerierung, verfahrenstechnisch günstige Handhabung im diskontinuierlichen oder Säulendurchlaufverfahren) bleiben erhalten. Unser repetitives Peptidsyntheseverfahren führt zu prinzipieller Vereinfachung und Verbesserung, da hier erstmals bei Peptidkupplungen weder Nebenprodukte entstehen, noch überschüssige Kupplungskomponenten entfernt werden müssen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

10 g Aminosäure-Polyoxyethylenester mit freier Aminogruppe (Molmasse 6000, Beladung mindestens 0.2 mmol/g) (H-A-O-POE) werden in 50 ml CH_2Cl_2 mit 5 g an festes Polystyrol gebundenem *N*-Boc-Aminosäure-1-benzotriazolylester (Beladung etwa 1 mmol/g) 2 h bei 21 °C gerührt; der pH-Wert wird mit *N*-Methylmorpholin (NMM) auf 7–8 gehalten. Die Lösung des Peptidpolymers Boc-A₂-O-POE wird vom Polymerreagens abfiltriert. Nach Bestimmung der Kupplungsausbeute durch Titration oder Dansylierung der freigebliebenen Aminogruppen wird solange nachgekuppelt, bis weniger als 0.1 % freie Aminogruppen nachweisbar sind. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird die Boc-Gruppe des Dipeptidpolymers wie üblich mit 1.2 N HCl/Eisessig abgespalten. Anschließend kann die nächste Kupplung zum *N*-geschützten Tripeptid-Polyoxyethylenester erfolgen.

Mit den polymergebundenen 1-Hydroxybenzotriazolderivaten genügen erheblich kürzere Kupplungszeiten bei geringerem

Reagensüberschuß als mit den entsprechenden 2-Nitrophenol-derivaten^[4] (Abb. 2).

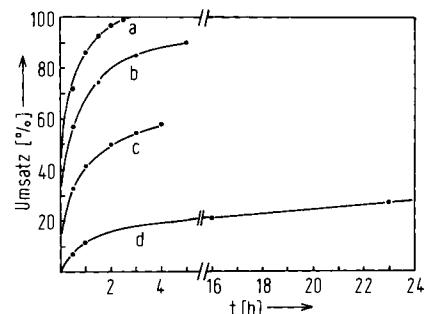


Abb. 2. Vergleich der Kupplung von Boc-L-Ala-O-(Polystyrol-Hydroxybenzotriazol) mit H-L-Val-O-POE der Molmassen 6000 (a), 10000 (b) und 20000 (c) sowie von Boc-L-Ala-O-(Polystyrol-2-Nitrophenol) mit H-L-Val-O-POE der Molmasse 6000 (d). Das Polymerreagens wurde jeweils in dreifachem Überschuß eingesetzt.

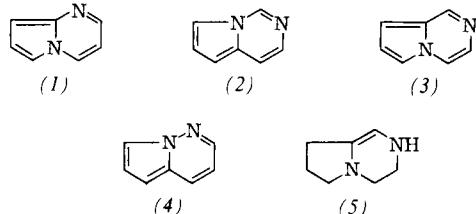
Eingegangen am 11. Juli 1977 [Z 787]

- [1] M. Mutter, E. Bayer, Angew. Chem. 86, 101 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 88 (1974).
- [2] R. Kalir, M. Fridkin, A. Patchornik, Eur. J. Biochem. 42, 151 (1974).
- [3] R. Kalir, A. Warshawsky, M. Fridkin, A. Patchornik, Eur. J. Biochem. 59, 55 (1975).
- [4] G. Jung, G. Bövermann, W. Göhring, G. Heusel in: Peptides: Chemistry, Structure and Biology. Proc. 4th Amer. Pept. Symp. Ann Arbor Science Publ. 1975, S. 433.

RUNDSCHAU

Diese Rubrik enthält Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel. Photokopien der referierten Publikationen können bei der Technischen Informationsbibliothek, Am Welfengarten 1B, D-3000 Hannover 1, bestellt werden. Einen Schlüssel zu den abgekürzten Quellenangaben bietet der „Bibliographic Guide for Editors and Authors“, der vom Verlag Chemie bezogen werden kann.

Pyrrolodiazine mit einem Stickstoffatom als Brückenkopf, das heißt Verbindungen vom Typ (1) bis (4), behandelt ein Fortschrittsbericht von D. E. Kuhla und J. G. Lombardino. In systematischer Weise werden Synthesen, Reaktionen, spektrale Eigenschaften und hydrierte Derivate beschrieben. Die Hexa-



hydro-Verbindung (5) ist als stark basischer Katalysator ohne nucleophile Eigenschaften von industrieller Bedeutung. [Pyrrolodiazines with a Bridgehead Nitrogen. Adv. Heterocycl. Chem. 21, 1–63 (1977); 241 Zitate]

[Rd 974]

Elementarem Schwefel und seinen Reaktionen ist eine Übersicht von Roland Mayer gewidmet. Schwefel hat eine starke Tendenz, mit sich selbst zu reagieren und S–S-Bindungen zu bilden. In Abhängigkeit von den äußeren Bedingungen können kettenförmige und cyclische Moleküle entstehen, die aus zwei bis über 10^5 Schwefelatomen zusammengesetzt sind. S–S-Bindungen werden homolytisch (durch Einwirkung von Wärme, Strahlung oder chemischer Energie) oder heterolytisch (beim Angriff von Nucleophilen) gespalten. Besonders CH-Säuren sowie metall-, bor-, silicium-, phosphor- und schwefel-organische Verbindungen sollten mit elementarem Schwefel reagieren können, doch ist hierüber zum Teil nur wenig bekannt. Von den Reaktionen elementaren Schwefels werden thermische und basisch katalysierte Umsetzungen mit C–H-Bindungen, Reaktionen mit S–H-Bindungen und basisch katalysierte Oxidationen von C–Cl-Bindungen beschrieben. [Elemental Sulfur and its Reactions in S. Oae: Organic Chemistry of Sulfur. Plenum Press, New York 1977, S. 33–69; 54 Zitate]

[Rd 962]

Die Vulkanisierung von Natur- und Synthesekautschuk mit Schwefel ist das Thema einer von M. Porter geschriebenen Übersicht. Naturkautschuk und sieben Synthesekautschuke lassen sich bei Temperaturen zwischen 20 und 200 °C mit Schwefel oder Schwefel-Donoren (z. B. Tetraalkylthiuram-disulfid oder Dithiobismorpholin) vulkanisieren. Gewöhnlich benötigt man außerdem Aktivatoren (Zinkoxid, höhere Fettäuren, Stickstoffbasen) und Beschleuniger (Derivate des 2-Mercaptobenzothiazols oder einer Dialkyldithiocarbamidsäure). Die Analyse der durch die Vulkanisierung bewirkten Struk-

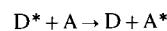
turänderungen ist durch die kleinen Konzentrationen, die Unlöslichkeit der Produkte und die Schwierigkeit, Vernetzungsgrade zu messen, erschwert. Unsere Kenntnisse vom Vulkanisierungsprozeß stammen daher überwiegend aus der Untersuchung der Reaktionen von Schwefel und Schwefel-Donoren mit Olefinen. [Vulcanization of Rubber in S. Oae: Organic Chemistry of Sulfur. Plenum Press, New York 1977, S. 71–118; 91 Zitate]

[Rd 963]

Polymere, die bei Belichtung elektrisch leitend werden, bilden das Thema einer von J. M. Pearson verfaßten Übersicht. Solche Stoffe sind für die Elektrophotographie und für die Entwicklung billiger Photozellen zur Umwandlung der Energie des Sonnenlichtes in elektronische Energie von Interesse. Nur äußerst wenige der bisher untersuchten Systeme sind jedoch aktiv genug, um mit den gegenwärtig verwendeten anorganischen Materialien konkurrieren zu können. Ursache dafür ist vor allem die geringe Beweglichkeit der Ladungsträger in organischen Polymeren. Sie hängt – ebenso wie die Erzeugbarkeit der Ladungsträger – von der elektronischen und morphologischen Struktur der Polymere ab. [Photoconductive Polymers. Pure Appl. Chem. 49, 463–477; 42 Zitate]

[Rd 972]

Prozesse der elektronischen Energieübertragung in organischen Molekülen bilden den Gegenstand einer von N. J. Turro geschriebenen Übersicht. Behandelt werden die wichtigsten Mechanismen, die einem Vorgang der Art



zugrundeliegen können (der hochgestellte Stern kennzeichnet einen elektronisch angeregten Zustand), und die Anwendung solcher Prozesse, um Polymere zu stabilisieren oder abbaubar zu machen. [Energy Transfer Processes. Pure Appl. Chem. 49, 405–409 (1977); 26 Zitate]

[Rd 969]

Mit der Photooxidation von Polymeren befaßt sich eine von F. H. Winslow geschriebene Zusammenfassung. Bei Polyolefinen besteht der durch Licht induzierte oxidative Abbau in einer Kombination aus radikalisch und nicht-radikalisch verlaufenden Prozessen: Singulett-Sauerstoff reagiert mit dem Polymer unter Bildung von Hydroperoxiden, die zu Radikalen zerfallen und so zu Kettenspaltungsreaktionen vom Norrish-Typ führen. [Photooxidation of High Polymers. Pure Appl. Chem. 49, 495–502 (1977); 25 Zitate]

[Rd 973]

NEUE BÜCHER

Handbuch der Textilhilfsmittel. Herausgegeben von A. Chwala und V. Anger in Zusammenarbeit mit Ch. Chwala. Verlag Chemie GmbH, Weinheim–New York 1977. 1. Aufl., XVI, 1158 S., 316 Abb., 175 Tab., geb. DM 440.—

Die Aufgabe, die sich die Herausgeber gestellt hatten – eine Neuauflage von Chwalias 1939 erschienem Buch „Textilhilfsmittel“ herauszubringen –, erforderte eine neue Konzeption des Werkes. Sie war im Interesse der Leser, einer erschöpfenden Behandlung der weitgespannten Themen und der einschlägigen Literatur nur unter Einbeziehung kompetenter Fachkollegen zu bewältigen. Diese Aufgabe wurde mit der jetzt vorliegenden Neuauflage unter Mitwirkung von 53 Fachautoren vorbildlich gelöst.

Der Aufbau des jetzt als Handbuch vorliegenden Werkes ist klar und folgerichtig. Die Einleitungskapitel enthalten theoretische Grundlagen zum Verständnis der Textilhilfsmittel, wobei besonders ausführlich auf das Bauprinzip und die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Tenside eingegangen wird und auch für den Fachmann auf diesem Gebiet interessante Anleitungen für den praktischen Einsatz erörtert werden. Ein ausführlicher Abschnitt beschäftigt sich mit der Struktur der nativen und synthetischen Textilfasern, wobei ein Überblick über den Aufbau und die Zusammensetzung sowie über chemische, physikalische und färberische Eigenschaften gegeben wird. Im Hauptteil wird in Einzelabschnitten auf die gesamte Palette der Textilhilfsmittel und ihre Anwendung vom Spinnprozeß über Zwischenbehandlungen bis zur Endverbraucherausrüstung und der Textilpflege eingegangen. Als Beispiele seien nur erwähnt Präparation und Spülöle, Antistatika, Bleichmittel und Bleichhilfsmittel, Schlichten, Appreturmittel, Hochveredlungsmittel, Weichmacher, Hydrophobiermittel und Oleophobiermittel, Optische Aufheller, Flammschutz. Ein breiter Raum ist der vielseitigen Problematik der Textilhilfs-

mittel bei der Färberei und Druckerei gewidmet. Eingefügt sind jeweils spezielle Kapitel auch für faserspezifische Hilfsmittel, wovon Wollschutzmittel und Carbonisiermittel, Abkochhilfsmittel und Mercerisiermittel, Antimikrobiotika und Fraßschutzmittel genannt seien.

Ein Abschnitt über die Anwendung organischer Lösungsmittel in der Vorbehandlung und Endausrüstung zeigt, daß auch neuere Trends, selbst wenn sie noch keine größere Bedeutung erlangt haben, berücksichtigt sind. Es ist besonders hervorzuheben, daß neben dem Kerninhalt des Buches – den Textilhilfsmitteln und ihrer Anwendung – auch auf spezielle Probleme eingegangen wird. So sind Kapitel über den biologischen Abbau von Tensiden und über die Analytik aufgenommen worden; dies unterstreicht die Bedeutung ökologischer Kenntnisse für die Anwendung von Textilhilfsmitteln.

Die Beschreibung eines wirksamen Systems und seiner Anwendung unter bevorzugter Bezugnahme auf Handelsprodukte der eigenen, dem Autor somit eng verbundenen Firma – wie es in Einzelfällen vorkommt – sollte im Sinne einer objektiven Abhandlung weitgehend vermieden werden. Dagegen ist eine Übersicht über die wichtigsten Handelsmarken und deren Hersteller in jedem Fall von Nutzen.

Die zunächst als Doppelarbeit empfundene Behandlung mancher Hilfsmittel in mehreren Kapiteln, z. B. der tensidischen Verbindungen, erweist sich beim genaueren Hinsehen als didaktischer Vorteil.

Die den einzelnen Kapiteln angegliederten Literaturzusammenstellungen machen dem weitergehend Interessierten die Beschaffung der Primärliteratur möglich. Es ist empfehlenswert, bei einer Neuauflage bei allen Kapiteln auch die Patentliteratur zu berücksichtigen. Das ist nicht nur aus Gründen der Einheitlichkeit anzustreben, sondern vor allem wegen der Bedeutung von Patentschriften als Informationsquelle.