

SPECIALIA

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces brèves communications. – Für die Kurzmitteilungen ist ausschliesslich der Autor verantwortlich. – Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. – The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed in the authors' brief reports. – Ответственность за короткие сообщения несёт исключительно автор. – El responsable de los informes reducidos, está el autor.

Nucleoside und Nucleotide. Teil 6.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Porenstruktur von Amberlyst A-21 und eines mit 5,6 % Divinylbenzol vernetzten makroporösen Polystyrols¹

Makroporöse, funktionalisierte Polystyrolträger wurden bei der Festphasensynthese von Oligonukleotiden sowohl von uns² wie auch von Cramer³ verwendet. Unser Träger war mit 5,6 % Divinylbenzol vernetzt. Die Ergebnisse haben aber gezeigt, dass durch die Verwendung dieses Trägertyps trotz der besseren Benetzung gegenüber einem herkömmlichen Polystyrolträger⁴ keine Ausbeutensteigerung erzielt werden konnte. Ein Grund dürfte im Kondensationsschritt bei der Synthese von Oligonukleotiden am Festkörper liegen (vgl.²). Andererseits bringt der neue Trägertyp aber nicht die von der Ionenaustauscherchemie bekannten Eigenschaften, wie zum Beispiel Lösungsmittelaufnahme im Innern, voll zur Wirkung. Wir entschlossen uns deshalb, unseren Träger auf seine Struktureigenschaften zu untersuchen. Da nach Kunin⁵, der die Porenstruktur von Ionenaustauschern untersucht hat, der Begriff makroporös mit einem Poredurchmesser von grösser als 200 Å definiert wurde, lagen die zu untersuchenden Porengrössen, sowohl von unserem Träger, wie auch von dem als Vergleich gewählten Amberlyst A-21, der vom Hersteller als makroporös bezeichnet wird, in einer Grössenordnung, die vom Rasterelektronenmikroskop aufgelöst werden kann.

Material und Methodik. Untersuchtes Probenmaterial:
– normal vernetztes Polystyrol: Copolymer aus 98 % Styrol und 2 % Divinylbenzol (Fluka AG., Buchs), das als Grundkörper für die Peptid-Synthese nach Merrifield verwendet wird.

- mit 5,6 % Divinylbenzol vernetztes Polystyrol²,
- Amberlyst A-21 (Serva, Heidelberg: Hersteller Rohm & Haas) makroretikulär, (Porengröße 700–1200 Å).

Rasterelektronenmikroskopie. Das oben beschriebene Material wurde mit leitendem Kleber (Television Tube Coat, Schuchardt München) auf Aluminium-Teller befestigt (Streupräparate). Ein Teil der Proben wurde mit einem Skalpell an- oder aufgebrochen, um die Innenstruktur abklären zu können.

Für die Bedämpfung stand eine Aufdampfungsanlage vom Typ Leybold-Heraeus EPA 100 zur Verfügung. Nach dem Aufbringen der Partikel erfolgte eine Rotationsverdampfung mit Kohle und Gold. Sämtliche rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem «Stereoscan» Mark IIa (Hersteller: Cambridge Scientific Instruments) hergestellt. Beschleunigungsspannung (kV), Kippwinkel (α) und Vergrösserung sind bei den jeweiligen Figuren angegeben.

¹ Teil 5: U. Séquin, Experientia 29, 1059 (1973).

² R. Glaser, U. Séquin und Ch. Tam, Helv. chim. Acta 56, 654 (1973).

³ F. Cramer und H. Köster, Angew. Chem. 80, 488 (1968); W. Freist und F. Cramer, Angew. Chem. 82, 358 (1970).

⁴ L. R. Melby und D. R. Strobach, J. org. Chem. 34, 421 (1969).

⁵ R. Kunin, Ion Exchange Process Industries, Pap Conf., 1969, (Publ. 1970), 10. Soc. Chem. Ind.

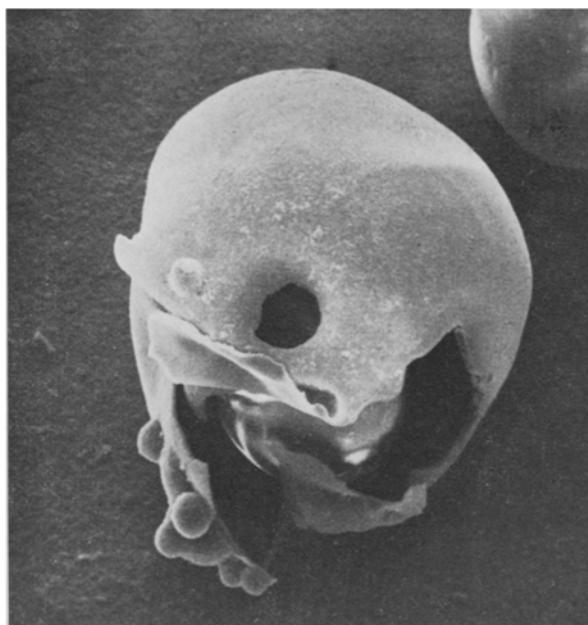


Fig. 1. kV = 20. α = 40°. $\times 160$.

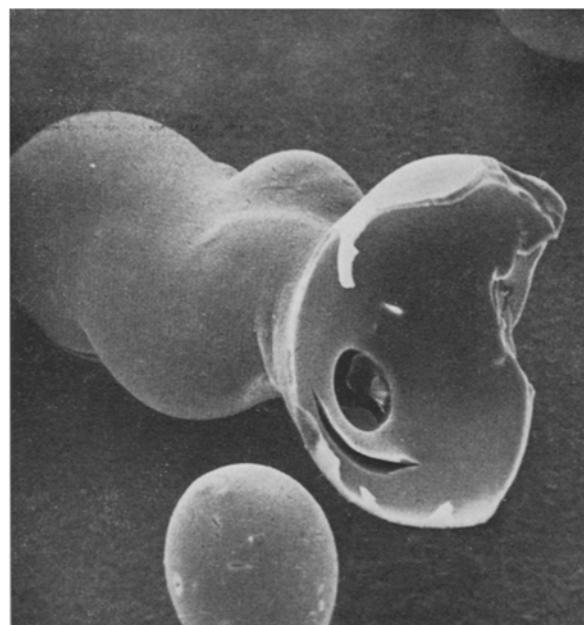
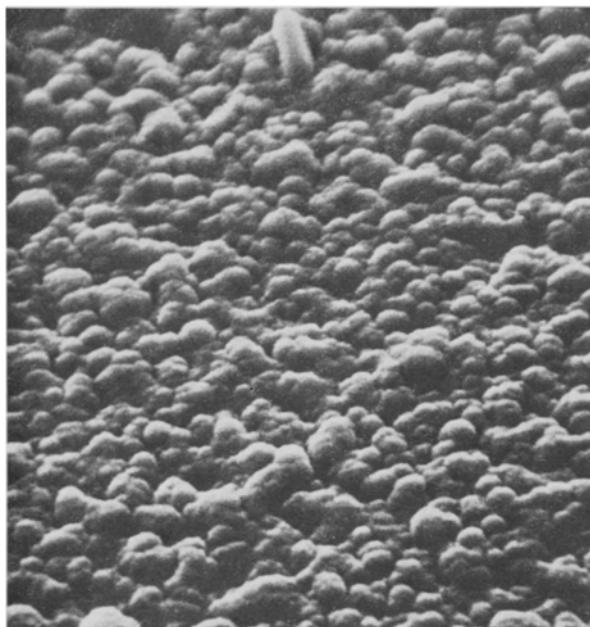


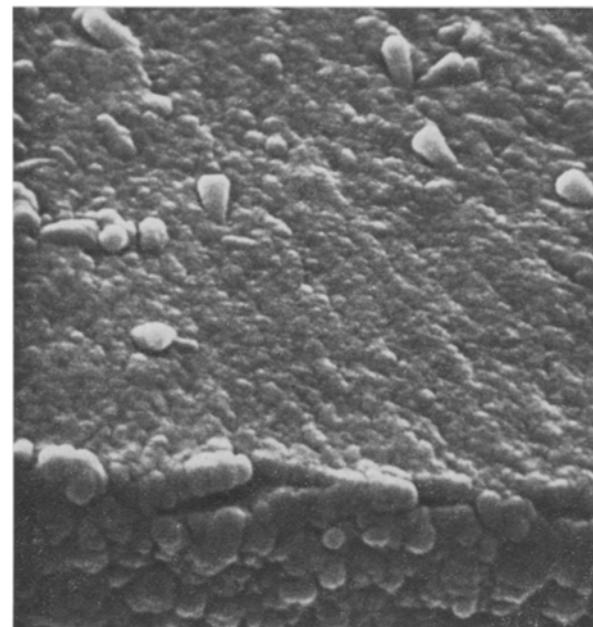
Fig. 2. kV = 20. α = 40°. $\times 160$

Fig. 3. kV = 30. $\alpha = 45^\circ$. $\times 19200$

Die Figuren 1 bis 4 geben unseren mit 5,6% Divinylbenzol vernetzten Polystyrolträger wieder.

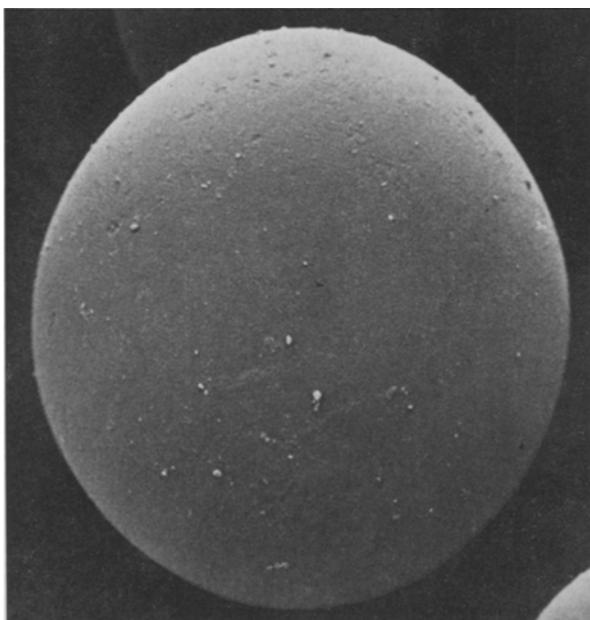
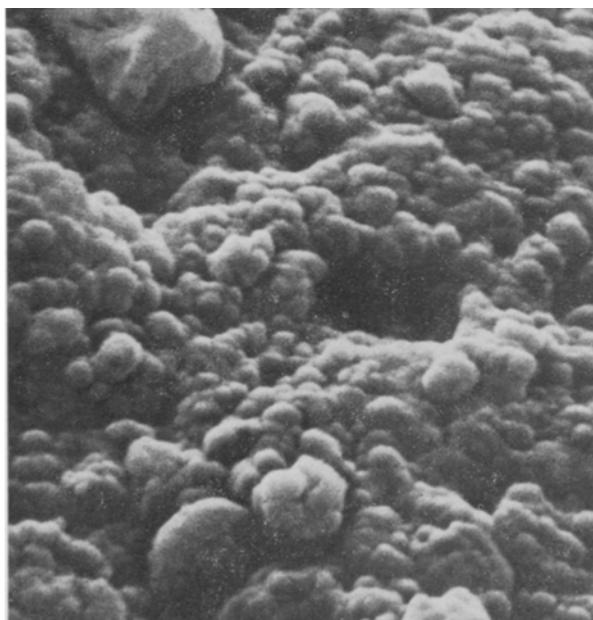
Ergebnisse und Diskussion. Aufnahmen des mit 2% Divinylbenzol vernetzten Polystyrols, das als Grundkörper für die Peptidsynthese nach Merrifield dient, zeigen regelmässige, kugelförmige Gebilde mit nichtstrukturierter, glatter Oberfläche.

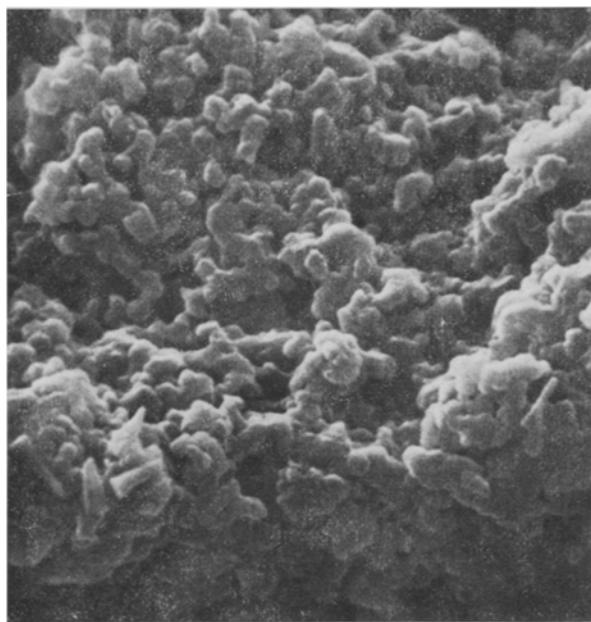
Die Figuren 1 und 2 zeigen den von uns hergestellten Polystyrolträger, wobei aufällt, dass keine kugeligen Polymeren, sondern längliche oder ovale Körper mit mindestens einer Öffnung gefunden werden. Das Auftreten der Öffnung dieser Art, wie sie in Figur 2 deutlich sichtbar sind, könnte ein Hinweis dahin sein, dass sich das Polymerisationsgemisch während der Reaktion ent-

Fig. 4. kV = 30. $\alpha = 27^\circ$. $\times 19200$

mischt hat und so das von uns verwendete Decalin in den entstehenden polymeren Körper eingeschlossen wurde. Bei der anschliessenden Trocknung im Vakuum muss das eingeschlossene Decalin infolge eines entstehenden Risses oder Platzens des Körpers entwichen sein. Die Ränder des in Figur 2 gezeigten Körpers deuten auf ein Platzen hin.

Figur 5 zeigt den Amberlyst A-21 von nahezu ideal-kugeliger Gestalt, wobei es sich nicht um eine als photographen ausgesuchte Perle handelt. Hier wie auch auf den Figuren 1 und 2 ist bereits schon eine rauhe Oberfläche bemerkbar. Man stellt jedoch keine Poren fest, wie sie von

Fig. 5. kV = 20. $\alpha = 40^\circ$. $\times 80$ Fig. 6. kV = 30. $\alpha = 45^\circ$. $\times 19200$.

Fig. 7. $kV = 30$. $\alpha = 20^\circ$. $\times 19\,200$

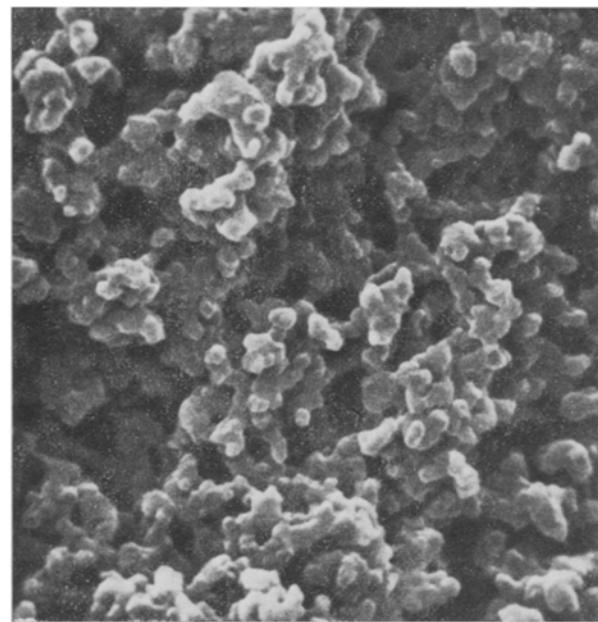
Die Figuren 5 bis 8 zeigen den Ionenaustauscher Amberlyst A-21 mit definierter Porengröße von 700–1200 Å.

AZZOLA⁶ bei makroporösen Anionenaustauschern gefunden wurden.

Deutlicher als auf den ersten Figuren erkennt man in den Figuren 3 und 6 eine granular strukturierte Oberfläche. Die Granula treten bei dem von uns hergestellten Polymeren (vgl. Figur 3) viel regelmässiger und in einheitlicher Grösse auf als beim Amberlyst A-21 (vgl. Figur 6), wo sie in unterschiedlicher Grösse und Struktur vorliegen.

Die Figuren 4 und 7 zeigen radiale Bruchflächen. Jeweils im unteren Teil der Abbildungen ist die Oberfläche der betreffenden Harzperlen ersichtlich. Hier treten nun deutliche Unterschiede in der Struktur auf. Unser Trägermaterial (Figur 4) lässt keine Strukturänderung im Innern erkennen. Die Granula, die zuerst an der Oberfläche festgestellt wurden, sind in der gleichen Dichte und Grösse ebenfalls im Innern zu finden. Figur 7 und noch viel deutlicher Figur 8 zeigen, dass beim Amberlyst A-21 die Granula von der Oberfläche her in ihrer Dichte abnehmen und wenig unter derselben ein lockeres Gebilde zeigen, das dem Begriff makroporös vorstellungsmässig entspricht. Direkte Verbindungen der Hohlräume im Innern mit der Oberfläche lassen sich mit der Raster-elektronenmikroskopie nicht feststellen. Damit ist ein wesentlicher Unterschied der beiden untersuchten Trägertypen aufgezeigt worden. Unser mit 5,6% Divinylbenzol vernetzter Polystyrolträger weist die ähnliche Oberflächenstruktur wie Amberlyst A-21 auf, jedoch ist die Strukturierung unter der Oberfläche vollständig verschoben.

Diese mit dem Rasterelektronenmikroskop durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass es sich bei unserem Polystyrolträger wohl um eine Abart eines normal ver-

Fig. 8. $kV = 30$. $\alpha = 20^\circ$. $\times 19\,200$

netzten Polystyrols handelt, wobei eine Oberflächenvergrösserung durch Granulabildung den eigentlichen Unterschied zu einem Polystyrol mit glatter Oberfläche darstellt.

Summary. The pore structures of Amberlyst A-21 and of a polystyrene support which is cross linked with 5.6% divinylbenzene², were investigated using the scanning electron microscope. Both polymers were found to possess a granularly structured surface. However, in Amberlyst A-21 a distinct pore structure is observed in the interior which is not found in the polystyrene support cross linked with 5.6% divinylbenzene. Accordingly Amberlyst A-21 might be macroporous while the other support, which was investigated, appears to be rather a modified type of normally cross linked polystyrene.

R. GLASER, U. SÉQUIN und CH. TAMM;
ILLI HENNING und R. GUGGENHEIM⁷

Institut für organische Chemie der Universität Basel,
St. Johannsring 19, CH-4056 Basel (Schweiz); und
Laboratorium für Raster-Elektronenmikroskopie,
Geologisch-Paläontologisches Institut der Universität Basel,
CH-4056 Basel (Schweiz), 29. Oktober 1973.

⁶ F. K. AZZOLA und E. SCHMIDT, Angew. makromolec. Chem. 10, 203 (1970). – F. K. AZZOLA und E. SCHMIDT, Beitr. elektronenmikroskop. Direktabb. Oberfl. 4/2, 635 (1971).

⁷ Wir danken dem «Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung» (Projekte Nr. 2.460.71 und 2.675.72) für die grosszügige Unterstützung.

18-Methyl-15 α , 16 α -Methylen-17 α -Äthinyl-19-Nor-Testosteron

Durch Totalsynthesen sind in den letzten Jahren Wege zu 18-Methyl-Steroiden erschlossen worden¹⁻³. Aus der Vielzahl der synthetisierten Verbindungen dieser Stoffklasse hat sich inzwischen das 18-Methyl-17 α -

äthinyl-19-nor-testosteron⁴ als Kontrazeptivum klinisch bewährt.

Zur Untersuchung des Einflusses eines die Molekülrückseite behindernden Substituenten im D-Ring