

Von H. O. Denschlag (Vortr.) und S. M. Qaim^[*]

Spaltmaterial in wäßriger Lösung wurde kurzzeitig (ca. 50 msec) im Reaktor oder unter einem Neutronengenerator bestrahlt. Nachdem die Proben mit einer speziellen Rohrpostanlage^[1] aus der Bestrahlungsposition herausgeschossen waren, wurde das Spaltjod innerhalb 2 sec durch Ionenaustausch an AgCl-Schichten von seinen genetischen Vorläufern Zinn, Antimon und Tellur abgetrennt. Aus dem Verhältnis von Jod in der AgCl-Schicht zu Jod, das im Filtrat aus den Vorläufern nachgebildet wurde, konnte berechnet werden, welcher Anteil der Jodisotopen ¹³³J, ¹³⁴J und ¹³⁵J bei der Spaltung direkt entsteht und welcher Anteil indirekt durch den Zerfall von Vorläufern gebildet wird (fraktionale unabhängige bzw. sekundäre Ausbeuten)^[2,3]. Die fraktionalen Jodaussbeuten wurden bei der Spaltung von ²³³U, ²³⁵U und ²³⁹Pu mit thermischen Neutronen und der Spaltung von ²³²Th mit epi-Cd-Reaktorneutronen und 14-MeV-Neutronen gemessen.

Aus den Meßwerten ergeben sich interessante Aufschlüsse über die Ladungsverteilung bei der Bildung von Spaltprodukten im Bereich der abgeschlossenen Kernschale mit 82 Neutronen (¹³⁵J, ¹³⁴Te und Nachbarelemente). Meist wird die Ladungsverteilung mit zwei Parametern beschrieben: Z_p ist die wahrscheinlichste Kernladung in einer Isobarenkette und σ der Breitenparameter der Gaußschen Ladungsdispersionskurve um den Wert Z_p , als Maximum. Für die Kette 135 und die Spaltung von ²³³U, ²³⁵U und ²³⁹Pu konnten beide Parameter berechnet werden, da auch Meßwerte der fraktionalen Xenonaussbeuten^[4] vorliegen. Die Breite der Ladungsdispersionskurve beträgt $\sigma = 0.58 \pm 0.11$ in Übereinstimmung mit $\sigma = 0.59 \pm 0.06$, einem Wert, der außerhalb des Bereiches abgeschlossener Schalen gemessen wurde^[5]. Dagegen resultiert in den Z_p -Werten, die aus den experimentellen Ausbeuten mit $\sigma = 0.59$ berechnet wurden, eine Feinstruktur, die als Folge einer Tendenz, $N = 82$ zu erhalten, verstanden werden kann. Die Feinstruktur wird besonders deutlich, wenn die Ladungsverteilungskurve nach Wahl^[5] aber mit den neuesten Werten der prompten Neutronenabkühlung aus den Spaltfragmenten^[6] aufgetragen wird. Aus der Lage der Feinstruktur und aus der Tatsache, daß das komplementäre Spaltfragment bei der Spaltung von ²³³U einen Effekt der gleichen Art zeigt, schließen wir, daß die Existenz der 82-Neutronen-Schale sowohl die Zerteilung des Compoundkerns als auch die darauf folgende prompten Neutronenemission beeinflußt.

[*] Dr. H. O. Denschlag und Dr. S. M. Qaim^[**]
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie
der Universität
65 Mainz, Friedrich-von-Pfeiffer-Weg 14

[**] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat, beurlaubt von der Pakistan Atomic Energy Commission.

[1] H.-D. Schüssler, W. Grimm, M. Weber, U. Tharun, H. O. Denschlag u. G. Herrmann, Nuclear Instruments Methods 73, 125 (1969).

[2] H. O. Denschlag, J. inorg. nuclear Chem. 31, 1873 (1969).

[3] H. O. Denschlag, S. M. Qaim, W. Eckhardt u. G. Herrmann, Second Symposium on the Physics and Chemistry of Fission, I. A. E. A., Wien, Juli 1969, Kurzbeitrag SM-122/26.

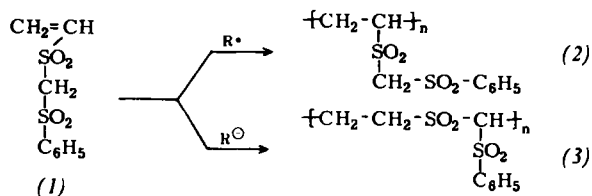
[4] A. Okazaki, W. H. Walker u. C. B. Bigham, Canad. J. Physics 44, 237 (1966).

[5] A. C. Wahl, R. L. Ferguson, D. R. Nethaway, D. E. Troutner u. K. Wolfsberg, Physic. Rev. 126, 1112 (1962).

[6] A. C. Wahl, A. E. Norris, R. A. Rouse u. J. C. Williams, Second Symposium on the Physics and Chemistry of Fission, I. A. E. A., Wien, Juli 1969, Beitrag SM-122/116; E. E. Maslin, A. L. Rodgers u. W. G. F. Core, Physic. Rev. 164, 1520 (1967).

Von H. Diefenbach (Vortr.), H. Ringsdorf und U. J. Zahorszky^[*]

S-Phenyl-S'-vinylmethylendisulfon (1) konnte mit Azodiisobutyronitril und K-tert.-Butanolat in Dioxan und DMF polymerisiert werden. Die radikalisch und die anionisch dargestellten Polymeren (2) bis (3) unterscheiden sich in mehreren Eigenschaften. Durch die Acidität der aktiven Methylengruppe und die hohe Additionsfähigkeit der Vinylsulfonylgruppe ist bei der anionischen Polyreaktion von (1) ein Additionsmechanismus mit Protonenwanderung diskutierbar.



Die unterschiedliche Struktur konnte massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Während das radikalische Polymerisat (2) im Massenspektrometer pyrolytisch in $\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ ($m/e = 156$) und SO_2 ($m/e = 64$) zerfällt, wird bei der Pyrolyse des anionischen Polymerisats (3) überwiegend $\text{C}_6\text{H}_5-\text{S}-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ ($m/e = 218$) gebildet.

[*] Dr. H. Diefenbach^[**], Dr. H. Ringsdorf und Dr. U. J. Zahorszky
Institut für Polymere und Organisch-chemisches Institut der Universität
355 Marburg, Marbacher Weg 15

[**] Neue Anschrift:
Badische Anilin- und Soda-Fabrik
67 Ludwigshafen

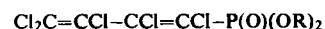
Neuartige Reaktionen des Hexachlorbutadiens

Von K. Gorzny, K. Gröbel und H. Drawe (Vortr.)^[*]

Will man in der strahlenchemischen Synthese vom präparativen zum technischen Maßstab übergehen, so kommen ökonomische und ingenieurmäßige Überlegungen hinzu. Auf der Suche nach billigen Produkten, die nach konventionellen Methoden schwer umsetzbar sind, stießen wir auf das Hexachlorbutadien (HCB). HCB, das bisher als reaktionsträge galt, fällt als Abfallprodukt der Darstellung von Chlorkohlenwasserstoffen in der Industrie in großen Mengen an.

Wir haben bisher folgende gezielte Strahlensynthesen mit HCB durchgeführt:

1. Bei der Umsetzung mit Phosphiten entstehen neue Phosphonate des Typs



Diese werden auf ihre Verwendung als Polymerisationszusätze geprüft und sollen im halbertechnischen Maßstab dargestellt werden.

2. Löst man elementaren weißen Phosphor in HCB, so entsteht nach γ -Bestrahlung ein reaktiver roter Phosphor, der nur noch ca. 50% P enthält. Die Möglichkeit der Darstellung niedermolekularer phosphororganischer Verbindungen aus diesem reaktiven Phosphor wird untersucht werden.

3. Am Beispiel des Cyclohexans — wir synthetisierten 1,1,2,3,4-Pentachlor-4-cyclohexyl-1,3-butadien — konnte gezeigt werden, daß grundsätzlich ein Cl-Atom des HCB durch einen Kohlenwasserstoffrest ersetzt werden kann.

4. Ferner gelang die strahlenchemische Synthese von Telomeren des Styrols mit HCB. HCB erhöht bereits bei geringem Zusatz die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit des

Styrols; gleichzeitig findet man eine starke Erniedrigung des Molekulargewichts. Da Zusätze von Diphenylpikrylhydrazyl die Reaktion völlig unterdrücken, dürfte diese radikalischer Natur sein. Aufgrund der gefundenen Abhängigkeit der relativen Polymerisationsgeschwindigkeit vom Molenbruch der Mischungen wird eine Energieübertragung von Styrol auf HCB angenommen. Diese Annahme läßt sich dadurch stützen, daß durch Zugabe von Quenchern (wie z. B. Anthracen) die Energieübertragung aufgehoben wird.

[*] Dr. K. Gorzny, Dipl.-Chem. K. Grübel und Dr. H. Drawe
Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage
517 Jülich, Postfach 365

Probleme bei der Blockierung von Thiolgruppen in Polypeptiden

Von G. Ebert (Vortr.) und Chr. Ebert[*]

Die Untersuchung von Keratinfasern erfordert oft eine Reduktion der -S-S-Brücken und die Blockierung der dabei erhaltenen SH-Gruppen. Hierfür werden z.B. Monojodacetat, Monojodacetamid, N-Äthylmaleinimid, Phenylquecksilberhydroxid und Methyljodid verwendet. Die meisten dieser Blockierungsmittel enthalten also hydrophile, ionische oder polare Gruppen und sind außerdem sehr viel größer als das substituierte H-Atom. Infolge der Wechselwirkung der eingeführten Gruppen untereinander und mit den Aminosäureseitenketten sowie durch sterische Effekte kann eine zusätzliche vom Blockierungsmittel abhängige Konformationsänderung der Proteinmoleküle eintreten.

Die kleine, unpolare CH₃-Gruppe (eingeführt mit CH₃I, wie von Harris vorgeschlagen) scheint ein Minimum an derartigen Störungen zu gewährleisten. Eine Nachprüfung ergab jedoch, daß ein nicht unerheblicher Teil der primär gebildeten SCH₃-Gruppen zum Dimethylsulfoniumsalz des Cysteins weitermethyliert wird, das unter (CH₃)₂S-Abspaltung zu peptidgebundenem Dehydroalanin führt. Dessen Doppelbindung reagiert zwar nur zu einem sehr geringen Teil mit benachbarten Lysin-ε-Aminogruppen zu Lysinoalanin, jedoch können auch durch geringe derartige Vernetzungen die Eigenschaften des Proteins wesentlich verändert werden.

Es wurde der Ordnungs-Unordnungsübergang von partiell reduzierten und mit CH₃I sowie JCH₂COO⁻ blockierten Keratinfasern differentialcalorimetrisch und durch Schrumpfungsmessungen untersucht. Dabei ergab sich ein sehr deutlicher Unterschied sowohl hinsichtlich der Temperaturlage, der aufgenommenen Wärmemenge und der Kooperativität des Vorgangs. Bei den Proteinfasern, in die bei der SH-Gruppenblockierung ionische Gruppen eingeführt wurden, sind diese Größen deutlich herabgesetzt; dies deutet auf eine erhebliche Änderung der Proteinkonformation im Sinne einer Verminderung des Ordnungsgrades hin.

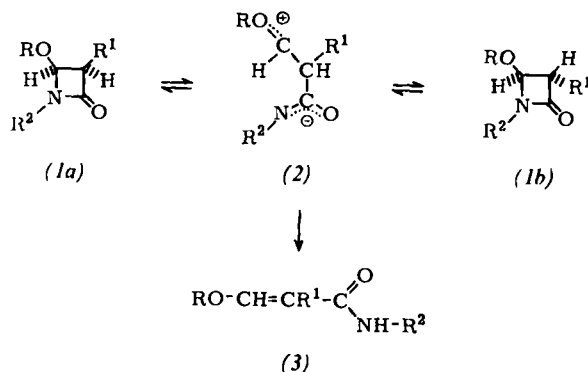
[*] Priv.-Doz. Dr. G. Ebert und Dipl.-Chem. Chr. Ebert
Institut für Polymere der Universität
355 Marburg, Marbacher Weg 15

Mechanismus der Bildung und Isomerisierung von β-Lactamen

Von F. Effenberger (Vortr.) und G. Prossel[*]

Kinetische und stereochemische Untersuchungen der Reaktion von Enoläthern mit Sulfonylisocyanaten führen zu einem vertieften Verständnis polarer 2+2-Cycloadditionen. Das Isocyanat addiert sich stereospezifisch an *cis*- und *trans*-Enoläther zu den β-Lactamen (1).

Die Isomerisierung (1a) ⇌ (1b) und die irreversible Bildung von (3) verlaufen über die polare Zwischenverbindung (2). Entscheidend für die Isomerisierungsgeschwindigkeit sind die Ringspannung in (1) und die Stabilisierung von (2).



Aus den relativen Stabilitäten der eingesetzten Enoläther und der gebildeten β-Lactame, den Reaktionsgeschwindigkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln sowie den Aktivierungsparametern sind Aussagen über den Übergangszustand dieser Cycloaddition möglich.

[*] Doz. Dr. F. Effenberger und Dr. G. Prossel
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14/16

ESR-spektroskopische Untersuchung strahlenchemisch induzierter Elektronenübertragungsprozesse in wäßrigen Lösungen

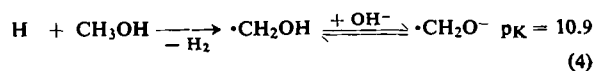
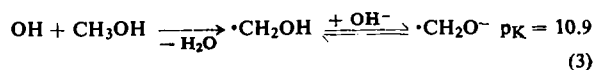
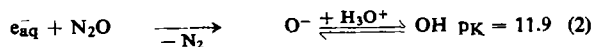
Von K. Eiben[*]

Die direkte Untersuchung von strahlenchemisch eingeleiteten Elektronenübertragungsreaktionen in wäßrigen Lösungen ist mit der in-situ-ESR-Technik möglich. Der fokussierte Strahl eines 2.8-MeV-Elektronenbeschleunigers ist dabei auf eine flache Quarzplatte im ESR-Resonator gerichtet. Diese wird von einer Lösung durchströmt, in der durch die Bestrahlung eine stationäre Konzentration von Radikalen (> 10⁻⁷ mol/l) erzeugt wird [1].

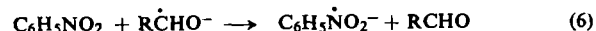
Die bei der Radiolyse des Wassers nach Gl. (1) intermediär



gebildeten hydratisierten Elektronen (e_{aq}⁻) [2] und H-Atome konnten direkt nachgewiesen werden. Durch Sättigen des Wassers mit N₂O (ca. 2 · 10⁻² mol/l) und Zusatz eines aliphatischen Alkohols (ca. 10⁻¹ mol/l) werden die nach Gl. (1) erzeugten Primärradikale quantitativ in Hydroxyalkylradikale überführt [Gl. (2)–(4)].



Die ESR-Spektren dieser Sekundärradikale verschwinden, wenn geeignete Acceptoren für die Elektronenübertragung nach Gl. (5) und (6) in Konzentrationen von 10⁻³ bis 10⁻⁴ mol/l zur wäßrigen Lösung zugesetzt werden.



Die nach Gl. (5) und (6) entstehenden Anionenradikale mehrerer aliphatischer und aromatischer Nitroverbindungen sowie die nach Gl. (7) gebildeten Ketylradikale des Aceto- und Benzophenons konnten identifiziert werden.

