

sogar durch ein Maximum bei Φ (III) = 0,40 und ein Minimum bei Φ (III) = 0,50. Der Parameter $K\eta$ der ungestörten Dimensionen von I geht in diesem Bereich durch ein Minimum und ein Maximum; auch die Huggins-Konstante k' zeigt hier eine Unstetigkeit. Ähnliche Ergebnisse wurden bei den anderen Systemen gefunden, nämlich bei II:IV = 87,5:12,5, II:V = 80:20 und VI:III = 60:40. Die Dielektrizitätskonstante dieser speziellen Gemische liegt je bei 3. Es wird angenommen, daß die I-Makromoleküle in diesem engen Bereich der Lösungsmittelzusammensetzung eine Konformationsänderung erleiden.. O. Fuchs (Hofheim)

Girolamo, M., A. Keller u. J. Stejny (Wills Phys. Labor., Univ., Bristol). **Einkristalle von linearen Polyestern.** (Makromol. Chem. 176, 1489–1502, 1975.)

Poly(oxytetramethylenoxysebacoyl) (I), Poly(oxyhexamethylenoxysebacoyl) (II) und Poly(oxydecamethylenoxysebacoyl) (III) wurden in heißem 2-Butanol gelöst (Konzentration 0,02 %); beim langsamen Abkühlen scheiden sich ab t_c Einkristalle von I–III ab, deren Struktur durch Röntgen-Weitwinkelstreuung und Elektronenmikroskopie untersucht wurde. Es liegen Lamellen mit gefalteten Ketten, die senkrecht zur Lamellenoberfläche (LO) stehen, vor; die Estergruppenebenen {OOI} liegen bei I parallel zur LO, während sie bei III gegen die LO geneigt sind. Die Lamellendicke (LD) steigt mit wachsendem t_c an (Versuche zwischen 20 und 45 °C); ein Modell zur Beschreibung dieses Effektes wird vorgeschlagen. Beim Tempern bei $t_a = 63,3^\circ$ nimmt LD von I und II zeitlich in Stufen zu (Umordnung von Falten zu einer einheitlicheren Mischung von Faltungslängen), während bei III LD stetig ansteigt ($t_a = 65,5$ und $69,5^\circ$), möglicherweise durch die Neigung der Estergruppenebenen zur LO bedingt.

O. Fuchs (Hofheim)

Bassi, I. W. u. R. Scordamaglia (Montedison SpA, Istituto Ricerche „G. Donegani“, Novara, Italien). **Röntgenstruktur-Untersuchungen der ataktischen Polymeren (Poly(1-methylhexamethylen), Poly(1-methyloctamethylen), Poly(1-methyldecamethylen) und Poly(1-Methyldodecamethylen), Modellpolymere von Äthylen/Propen-Copolymeren.** (Makromol. Chem. 176, 1503–1522, 1975.)

Die im Titel genannten Polymeren wurden mittels Röntgen-Weitwinkelstreuung untersucht. Sie zeigen eine teilweise intra- und intermolekulare Ordnung und können als Äthylen/Propen-Copolymere, die längs der Kette regelmäßige Sequenzen von $x = 2, 3, 4$ und $5 \text{ C}_2\text{H}_4$ -Bausteinen pro C_3H_6 -Baustein gemäß $[-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_x-]$ enthalten, angesehen werden. Die Packung der Makromoleküle wird durch die seitenständigen CH_3 -Gruppen, deren Einfluß von Dodeca- nach Hexamethylen zunimmt, bedingt. In den geordneten Bereichen liegt eine Zick-zack-Konformation mit intermolekularer Fernordnung vor (für die CH_3 -Gruppen wurde nur eine intermolekulare Nahordnung festgestellt). Schließlich wurden die Strukturen des alternierenden Propen/Butadien-Copolymeren bei -80 und $+20^\circ$ untersucht (Vorliegen einer reversiblen isophasigen Umwandlung bei tiefer Temperatur). O. Fuchs (Hofheim)

Cameron, G. G. u. S. A. Stachowiak (Dept. of Chem., Univ., Aberdeen). **Polymer-Modifikation und Synthese unter Verwendung von Sulphenyl-Derivaten. 3. Mitt. Alternierende Disulfid-Copolymere.** (Makromol. Chem. 176, 1523–1528, 1975.)

Von den Disulfid-Copolymeren (I) aus 4,4'-Biphenylsulfenylchlorid (II) und 1,6-Hexandithiol (III) wurden die Röntgen-Diagramme und von I aus 4,4'-Methylen-diphenylsulfenylchlorid + III die NMR-Spektren auf-

genommen. Daraus folgt, daß beide Proben alternierend aufgebaut sind. I aus II + III ist hochkristallin.

O. Fuchs (Hofheim)

Krail, G., D. Brandenburg u. H. Zahn (Deutsches Wollforschungsinstitut, TH, Aachen). **Insulinanaloga mit N-terminal verlängerter B-Kette.** (Makromol. Chem. Suppl. 1, 7–22, 1975.)

NaA1 , NeB29 -Bis(tert-butyloxycarbonyl)insulin (I) wurde an einer Sephadex-G-50-Säule chromatographisch gereinigt. I wurde als Aminokomponente für Peptidsynthesen mit aktiven Estern von mit tert-Butyloxycarbonyl geschützten Aminosäuren eingesetzt. Es konnte so die Partialsynthese von NaB1 Leucyl-, Glycyl-, Lysyl- und Glutamyl-Insulin ausgeführt werden. Die elektrophoretisch (pH 2 und 8,6) und dünn-schichtchromatographisch einheitlichen Analoga wurden kristallisiert und durch biologische, immunologische und optische (Zirkulardichroismus) Daten charakterisiert.

O. Fuchs (Hofheim)

Nissen, D., C. Gilon u. M. Goodman (Dept. of Chem., Univ., San Diego, Calif.). **Polydepsi-peptide. 4. Mitt. Synthese der alternierenden Polydepsi-peptide Poly(Ala-Lac) und Poly(Val-Lac).** (Makromol. Chem. Suppl. 1, 23–53, 1975.)

Durch thermische Polymerisation ($100\text{--}120^\circ\text{C}$) der Tetradepsi-peptide L-Alanyl-L-valyl-L-alanyl-L-milchsäure- und L-Valyl-L-lactyl-L-valyl-L-milchsäure-pentachlorphenylester-trifluorat wurden Polydepsi-peptide mit den Wiederholungseinheiten Alanyl-lactyl und Valyl-lactyl hergestellt. Esterbindungen von Zweierfragmenten wurden mit N,N' -Carbonyl-diimidazol und Peptidbindungen zwischen Zweierfragmenten wurden durch Kupplung einer N-tert-butyloxycarbonyl (I) geschützten Peptolidsäure an ein C-benzylgeschütztes Peptolidamin in Gegenwart von $\text{N,N'Dicyclohexylcarbodiimid}$ verknüpft. Ferner wurde eine I-geschützte Peptolidsäure als gemischtes Anhydrid von Isobutancarbonsäure mit der NH_2 -Gruppe des entsprechenden Peptolid-pentachlorphenylesters umgesetzt. Die Molekulargewichte der Hauptfraktion von Poly(Ala-Lac) bzw. Poly(Val-Lac) betragen $M_w = \text{ca. } 25\,000$ bzw. $85\,000$, die Ausbeuten 50 bzw. 75% . Die Polymeren sind racemisierungsfrei. Die Abbauprodukte wurden optisch untersucht.

O. Fuchs (Hofheim)

Tsuji, K., T. Hirano u. T. Tsuruta (Dept. of Synthetic Chem., Fac. of Engin., Univ., Tokyo). **Poly[(S)-isopropyläthylenoxid]: Synthese und ORD- und NMR-Eigenschaften in Lösung.** (Makromol. Chem. Suppl. 1, 55–70, 1975.)

Die spezifische Rotation $[\alpha]_D^{25}$ von Poly[(S)-isopropyläthylenoxid] (I) beträgt $-39,1$ in Cyclohexan und $-10,0$ in Benzol. Von den Lösungen von I in C_6D_6 , C_6D_{12} und CDCl_3 wurden zwischen 25 und 75°C (bei CDCl_3 zwischen -66 und $+59^\circ$) die NMR-Spektren aufgenommen. Die Häufigkeiten der Konformer bzgl. der C-C-Bindung der Hauptkette wurden zu $T = 29\%$, $G^+ = 50\%$ und $G^- = 21\%$ bestimmt. Aus der optischen Rotationsdispersion (ORD), den NMR-Spektren und der Konformationsanalyse folgt, daß die Wechselwirkung zwischen C_6D_6 und der I-Hauptkette viel schwächer als die des Poly[(S)-propylenoxids] (II) ist. Dieser Unterschied bedingt möglicherweise das ungleiche Verhalten der ORD von I und II in C_6D_6 - und C_6D_{12} -Lösungen.

O. Fuchs (Hofheim)

Naarmann, H. u. H. Pohlemann (Kunststofflabor. der BASF-AG, Ludwigshafen/Rh.). **Untersuchungen mit maskierten polymerisierbaren Monomeren als**