

zentration proportional ist. Aus diesen Gesetzmäßigkeiten und der Schmelzpunktterhöhung folgt, daß Mischkristalle gebildet werden. Ähnliche Anregungen der Kristallisation wurden bei Polyacrylnitril und ähnlichen Polymeren sowie bei Polyisopren und Polybutadien beobachtet. Diese Befunde stehen jedoch im Gegensatz zu denen bei Gemischen aus Polyäthylen mit Äthylen-Copolymeren und bei einigen anderen Polymeren und Copolymeren. Dort findet diese Kristallisationsanregung nicht statt, weil anscheinend eine Kettenfaltung die Mischkristallisation hindert.

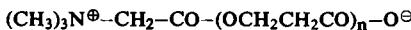
[*] Dr. M. Hoffmann
Farbenfabriken Bayer AG
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
509 Leverkusen

Über die Bildung von Makro-Zwitterionen bei ionischen Polymerisationen

Von K. Boehlke, M. J. Han, V. Jaacks (Vortr.), N. Mathes und K. Zimmerschied [*]

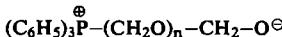
Bei einer Reihe ionischer Polymerisationen entstehen wahrscheinlich Makro-Zwitterionen (Polymerketten mit einer positiven und einer negativen Ladung an den Kettenenden). Die Ladungstrennung bei der Initiierung und bei den ersten Wachstumsschritten stellt also keine unüberwindliche Energiebarriere dar. Die Bildung von Makro-Zwitterionen wurde durch Untersuchung der Endgruppen und – sofern es sich um gelöste Polymere handelte – auch durch Messung ihres (sehr hohen) Dipolmoments nachgewiesen. In vielen Fällen wird die Zwitterionenstruktur im Laufe der Polymerisation durch Übertragungsreaktionen zumindest teilweise wieder zerstört. Es wurden folgende Systeme untersucht:

1. Anionische Polymerisation von β -Propiolacton und von Pivalolacton mit tert. Aminen oder mit schon vorgebildeten niedermolekularen Betainen. Da diese Polymerisationen (als einzige) homogen verliefen, konnten die Dielektrizitätskonstanten der Lösungen gemessen werden. Daraus wurde das Dipolmoment eines oligomeren Makro-Zwitterions



mit $n \approx 7$ in Chloroform bei 0°C zu 40 Debye berechnet. Aus Modellrechnungen ergibt sich, daß die Kettenenden überwiegend als freie Ionen in einem statistischen Knäuel vorliegen.

2. Anionische Polymerisation von wasserfreiem Formaldehyd mit tert. Aminen und Phosphinen. Triphenylphosphin wird bei der Initiierung in das Polyoxymethylen eingebaut, was für eine zwitterionische Initiierung unter Bildung von



spricht. Hingegen scheint bei Triäthylamin Wasser oder Methylenglykol als Cokatalysator unter Bildung des niedermolekularen Gegenions $\text{R}_3\text{NH}^{\oplus}$ zu wirken.

3. Anionische und gleichzeitige kationische Polymerisation von wasserfreiem Formaldehyd initiiert durch Diazomethan. Wahrscheinlich kann das primäre Reaktionsprodukt $\text{CH}_2^{\oplus}\text{--CH}_2\text{--O}^{\ominus}$ nach beiden Seiten durch Addition von Formaldehyd wachsen. Ein Abbruch durch Kombination der Ionen wird in der späteren Phase der Reaktion durch die Heterogenität des Polymerisationsmediums verhindert oder vermindernt.

4. Polymerisation von kristallinem Trioxan bei der Sublimation oder bei der Bestrahlung mit γ -Strahlen. Ebenso wie unter 3 wurden im Polyoxymethylen sowohl anionische als auch kationische Kettenenden nachgewiesen.

[*] Dipl.-Chem. K. Boehlke, Dipl.-Chem. M. J. Han,
Priv.-Doz. Dr. V. Jaacks, Dr. N. Mathes und
Dr. K. Zimmerschied
Organisch-chemisches Institut der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 28

5. Kationische Polymerisation von gelöstem Trioxan mit TiCl_4 . Wahrscheinlich wird hier die Bildung von Zwitterionen der Struktur $\text{Cl}_4\text{Ti}^{\oplus}\text{--}(\text{OCH}_2)_n\text{--O}^{\ominus}\text{CH}_2$ durch Neben- und Konkurrenzreaktionen verhindert.

Über ORD- und CD-Messungen an substituierten Polysacchariden

Von H. Bittiger und G. Keilich (Vortr.) [*]

Optische Rotationsdispersion (ORD) und Circulardichroismus (CD) wurden bei substituierten Polysacchariden zwischen 600 und 215 nm gemessen, um den Einfluß von Substituenten auf das Verhalten dieser Polymeren zu untersuchen und Zusammenhänge zwischen Konfiguration und Konformation und den genannten Spektren zu finden.

1. 2,3,6-Tris(O -trimethylsilyl)cellulose und -amylose in n-Hexan (600–215 nm) und 2,3,6-Tri- O -methylcellulose und -amylose sowie 2,3,6-Tri- O -acetylcellulose und -amylose in Chloroform (600–235 nm) zeigen in den angegebenen Spektralbereichen keine Cotton-Effekte, sondern normale ORD-Kurven, die sich durch eintermige Drude-Gleichungen

$$[\text{M}] = \text{K}/(\lambda^2 - \lambda_0^2)$$

beschreiben lassen (λ_0 zwischen 200 und 130 nm). Der Drehpunkt entspricht dem der unsubstituierten Polysaccharide (Cellulose in Cuoxam [1] und Amylose in Wasser oder Dimethylsulfoxid).

2. Bei Tribenzoylpolyglycanen (2,3,6-Tribenzoylcellulose, -amylose und -mannan sowie 2,3,4-Tribenzoyldextran und Tribenzoylpullulan) in Dioxan treten zwischen 280 und 220 nm Cotton-Effekte auf. Die CD-Spektren der Tribenzoylpolyglycanen unterscheiden sich in Anzahl, Lage und Vorzeichen der Extrema; sie lassen sich aufgrund der Stellung der einzelnen Substituenten und der Konfiguration der Monosaccharidbausteine deuten.

3. Dagegen verhalten sich die Carbanilylderivate völlig anders. Alle tri- und disubstituierten β -Polyglycane haben nur einen einfachen negativen Cotton-Effekt bei 238–240 nm. Die CD-Spektren der entsprechenden α -Polyglycane zeigen bei 240–242 nm ein Minimum und bei 223–225 nm ein Maximum; die ORD-Kurven sind asymmetrisch und haben zwei Nulldurchgänge bei 241–243 nm und 220–222 nm. Analog verhalten sich die Derivate der β - und α -glucosidisch gebundenen Disaccharide, während Pentacarbanilylglucose einen einfachen positiven Cotton-Effekt hat. Die Unterschiede von Tricarbanilyl- β -polyglycanen und Tricarbanilyl- α -polyglycanen lassen sich mit der von Moffit et al. [2] auf Polymere angewandten Excitonentheorie deuten. Die Effekte weisen auf eine Überstruktur hin, bei β -Polyglycanen auf eine planare und bei α -Polyglycanen auf eine helicale Anordnung der Ketten.

[*] Dr. H. Bittiger und Dr. G. Keilich
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

[1] Cuoxam besteht aus 12 g $\text{Cu}(\text{OH})_2$, 2 g CuCl und 1 l 25-proz. NH_3 .

[2] W. Moffit, Proc. nat. Acad. Sci. USA 42, 736 (1956); J. chem. Physics 25, 467 (1956); W. Moffit, D. D. Fitts u. J. G. Kirkwood, Proc. nat. Acad. Sci. USA 43, 723 (1957); W. Moffit u. A. Moscovitz, J. chem. Physics 30, 648 (1959).

Synthese von codierenden Polynucleotiden repetierender Basensequenz

Von H. Kössel (Vortr.), H. Büchi, T. M. Jacob, A. R. Morgan, S. A. Narang, E. Ohtsuka, R. D. Wells und H. G. Khorana [*]

Zur chemischen Synthese von Desoxypolynucleotiden mit repetierender Basensequenz werden die folgenden Reaktionstypen angewandt:

- A) Polykondensation von Mononucleotiden,
- B) Polykondensation von vorgeformten Di- oder Trinucleotidblöcken,
- C) Schrittweise Kondensation von Mononucleotiden mit vorgeformten Oligonucleotidblöcken,
- D) Kondensation vorgeformter Oligonucleotidblöcke.

Typ A führt zu einem Gemisch von Homopolymeren verschiedener Kettenlänge. Typ B ergibt Gemische von Polydesoxydi- oder Polydesoxytrinucleotiden verschiedener Kettenlängen. Die streng repetierenden Basensequenzen der Polykondensationsprodukte werden durch die Basensequenzen der vorgeformten Di- oder Trinucleotidblöcke diktiert. Die Reaktionstypen C und D führen zu Polydesoxynucleotiden beliebiger, d.h. repetierender oder nichtrepetierender Basensequenz.

Als kondensierende Agentien dienen Dicyclohexylcarbodiimid oder aromatische Sulfonylchloride. Es sind spezifische Schutzgruppen für die Nucleotidkomponenten notwendig, damit sich bei den Kondensationen 3' → 5'-Phosphorsäurediesterverknüpfungen bilden. Man erhält Ketten aus maximal 20 Nucleotideeinheiten (Molekulargewicht ≈ 7000).

Um zu codierenden, höhermolekularen, DNS-ähnlichen Polynucleotiden zu gelangen, müssen basenkomplementäre Desoxypolynucleotidpaare aus mindestens 8–12 Nucleotideinheiten mit DNS-Polymerase in Gegenwart der vier Desoxynucleosidtriphosphate verlängert werden. Die resultierenden Produkte bestehen aus $1,5 \cdot 10^2$ bis $6 \cdot 10^3$ Nucleotideinheiten pro Einzelstrang, entsprechend einem Molekulargewicht von 10^5 bis $4 \cdot 10^6$ pro Doppelstrang. Die streng repetierenden Basensequenzen bleiben während dieser Reaktion erhalten.

Die Einzelstränge der DNS-ähnlichen Polynucleotide werden mit DNS-abhängiger RNS-Polymerase in Gegenwart der entsprechenden Ribonucleosidtriphosphate selektiv kopiert, wodurch Messenger-RNS-analoge Ribopolynucleotide mit repetierender Basensequenz erhalten werden. Diese stimulieren als Messenger im zellfreien Proteinbiosynthesesystem die Bildung von Polypeptiden definierter repetierender Aminosäuresequenzen und erlauben so die Zuordnung von Trinucleotidsequenzen zu den einzelnen Aminosäuren.

[*] Dr. H. Kössel
Institut für Genetik der Universität
78 Freiburg, Schänzlestraße 9–11

Dr. H. Büchi, Dr. T. M. Jacob, Dr. A. R. Morgan,
Dr. S. A. Narang, Dr. E. Ohtsuka, Dr. R. D. Wells
und Prof. Dr. H. G. Khorana
Institute for Enzyme Research, University of Wisconsin
Madison, Wisc. 53705 (USA)

Polymerisation von Äthylen mit Methyltitantrichlorid und Methyltitandichlorid

Von K. Kühlein (Vortr.) und K. Clauss [*]

Zur Klärung der Frage, ob bei der Olefinpolymerisation mit Ziegler-Katalysatoren ein Zweikomponentensystem oder ein Einkomponentensystem als aktive Spezies wirksam ist, wurden Polymerisationsversuche mit CH_3TiCl_3 und CH_3TiCl_2 durchgeführt.

Bei der Polymerisation des Äthylen mit CH_3TiCl_3 unter den Bedingungen der Ziegler-Polymerisation (20 – 100°C)^[1] entsteht durch teilweisen Zerfall des CH_3TiCl_3 das Zweikomponentensystem $\text{TiCl}_3/\text{CH}_3\text{TiCl}_3$, das ähnlich einem $\text{Ti}^{III}/\text{Al}$ -System wenig verzweigtes hochmolekulares Polyäthylen liefert.

Um den Übergang des CH_3TiCl_3 in das Zweikomponentensystem zu unterbinden und damit seine spezifische Aktivität kennenzulernen, wurde die Umsetzung mit Äthylen unter -50°C untersucht. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel wurde eine langsam verlaufende Aufbaureaktion an der Ti-C-Bindung beobachtet, die von einer Verdrängungsreaktion durch das Monomere begleitet ist.

Unter den gleichen Bedingungen zeigte CH_3TiCl_2 , das erstmals frei von Komplexbildnern erhalten werden konnte, eine sehr hohe Polymerisationsaktivität gegenüber Äthylen. Selbst bei -70°C entsteht mit hoher Geschwindigkeit hochmolekulares Polyäthylen der reduzierten Viskosität 4 bis 6. Die Versuche dürften die von Cossee^[2] entwickelten Anschauungen bestätigen.

[*] Dr. K. Kühlein und Dr. K. Clauss
Farwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/Main-Höchst

[1] C. Beermann u. H. Bestian, Angew. Chem. 71, 618 (1959).

[2] P. Cossee, J. Catalysis 3, 80 (1964).

Radikalkationen bei der Vinylpolymerisation

Von A. Ledwith [*]

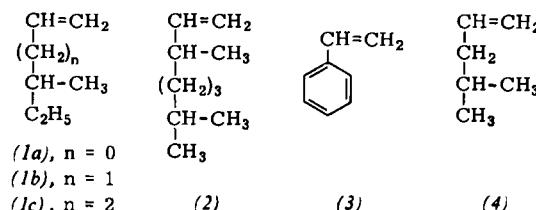
Bei der Einelektronenoxidation von Olefinen entstehen Radikalionen, die zu dikationischen, die Kette fortsetzenden Spezies dimerisieren können. Dabei reagieren solche Olefine schnell, die elektronendrückende Substituenten tragen, z.B. *N*-Vinylcarbazol und *p*-Methoxystyrol. Als Initiatoren für die Polymerisation dieser Monomeren eignen sich stabile Radikalkationen wie $(\text{BrC}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+ \cdot \text{ClO}_4^-$. Auch bei der katalytischen Cyclodimerisation von elektronenreichen Olefinen spielen Radikalkationen eine wichtige Rolle.

[*] Prof. Dr. A. Ledwith
University of Liverpool, Department of Inorganic, Physical
and Industrial Chemistry, The Donnan Laboratory
P.O. Box 147
Liverpool (England)

Optische Aktivität und Konformation in Lösungen von Copolymeren aus optisch aktiven α -Olefinen mit Styrol und 4-Methyl-1-penten

Von P. Pino (Vortr.), F. Ciardelli und C. Carlini [*]

Optisch aktive Poly- α -olefine aus den Monomeren (1) und (2) wurden mit dem Ziel untersucht^[1], einen besseren Einblick in die Beziehungen zwischen sterischer Anordnung und Konformation isotaktischer Polymerer in Lösung zu gewinnen. Es wurde angenommen, daß die Hauptketten von Poly-(1) und Poly-(2) in Helixform vorliegen, und zwar als Rechts- und Linkshelices. Wenn sich das asymmetrische C-Atom des Monomeren in α - oder β -Stellung zur Hauptkette befindet, wie in Poly-(1a), -(1b) oder -(2), wird aber eine Form der Helix stark bevorzugt sein. Ihr Drehsinn sollte direkt von der Chiralität des Monomeren abhängen.



Um diese Hypothese zu prüfen, wurden optisch aktive stereoreguläre Copolymeren aus Styrol (3) mit (*R*)-3,7-Dimethyl-1-octen (2)^[2], (*S*)-4-Methyl-1-hexen (1b) und (*S*)-5-Methyl-1-hepten (1c) sowie aus 4-Methyl-1-penten (4) mit (1b)^[3] mit Ziegler-Natta-Katalysatoren hergestellt. Die Copolymerseinheiten, die aus (3) und (4) entstanden, enthalten keine asymmetrischen C-Atome in der Seitenkette. Ein Beitrag dieser Einheiten zum Drehwert des Copolymeren sollte darauf beruhen, daß sich ihr Konformationsgleichgewicht in Richtung auf dissymmetrische Konformationen mit einer vorherrschenden Chiralität verschiebt. Tatsächlich sollte auch in „isotaktischen“ Copolymeren aus Vinylmonomeren der Anteil der optischen Aktivität, der auf die tert. C-Atome in der Hauptkette zurückgeht, verschwindend klein sein.