

zentration proportional ist. Aus diesen Gesetzmäßigkeiten und der Schmelzpunkterhöhung 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.

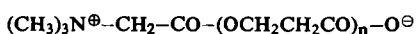
[*] Dr. M. Hoffmann
Farbenfabriken Bayer AG
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
509 Leverkusen

Über die Bildung von Makro-Zwitterionen bei ionischen Polymerisationen

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

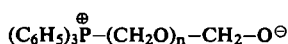
Bei einer Reihe ionischer Polymerisationen entstehen wahrscheinlich Makro-Zwitterionen (Polymerketten mit einer positiven und einer negativen Ladung an den Kettenenden). Die Ladungstrennung bei der Initiierung und bei den ersten Wachstumsschritten stellt also keine unüberwindliche Energiebarriere dar. 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 R_3NH^+ zu wirken.

3. Anionische und gleichzeitige kationische Polymerisation von wasserfreiem Formaldehyd initiiert durch Diazomethan. Wahrscheinlich kann das primäre Reaktionsprodukt $^+\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}^-$ 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 vermindert.

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 $\text{Cl}_4\text{Ti}^+-(\text{OCH}_2)_n-\text{OCH}_2^-$ durch Neben- und Konkurrenzreaktionen verhindert.

Über ORD- und CD-Messungen an substituierten Polysacchariden

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

Optische Rotationsdispersion (ORD) und Circular dichroismus (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

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

beschreiben lassen (λ_0 zwischen 200 und 130 nm). Der Drehsinn 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 Tribenzoylpolysaccharide 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 angewendeten 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: